

THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES APPLIQUEES
PAR

Jean-Jacques PASERO

LICENCIE ES SCIENCES

DOCTEUR 3^e CYCLE

**QUELQUES μ OXO ALCOYLOXYDES D'ALUMINIUM
ET DE ZINC**
PREPARATION ET PROPRIETES
EN TANT QUE CATALYSEURS DE POLYMERISATION
DE L'EPOXYPROPANE

Soutenue le 18 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs G. CHAMPETIER Président
P. SIGWALT } *Examineurs*
Ph. TEYSSIE }

THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES APPLIQUEES

PAR

Jean-Jacques PASERO

LICENCIE ES SCIENCES

DOCTEUR 3^e CYCLE

**QUELQUES μ OXO ALCOYLOXYDES D'ALUMINIUM
ET DE ZINC**

**PREPARATION ET PROPRIETES
EN TANT QUE CATALYSEURS DE POLYMERISATION
DE L'EPOXYPROPANE**

Soutenue le 18 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs G. CHAMPETIER Président

P. SIGWALT
Ph. TEYSSIE } *Examineurs*



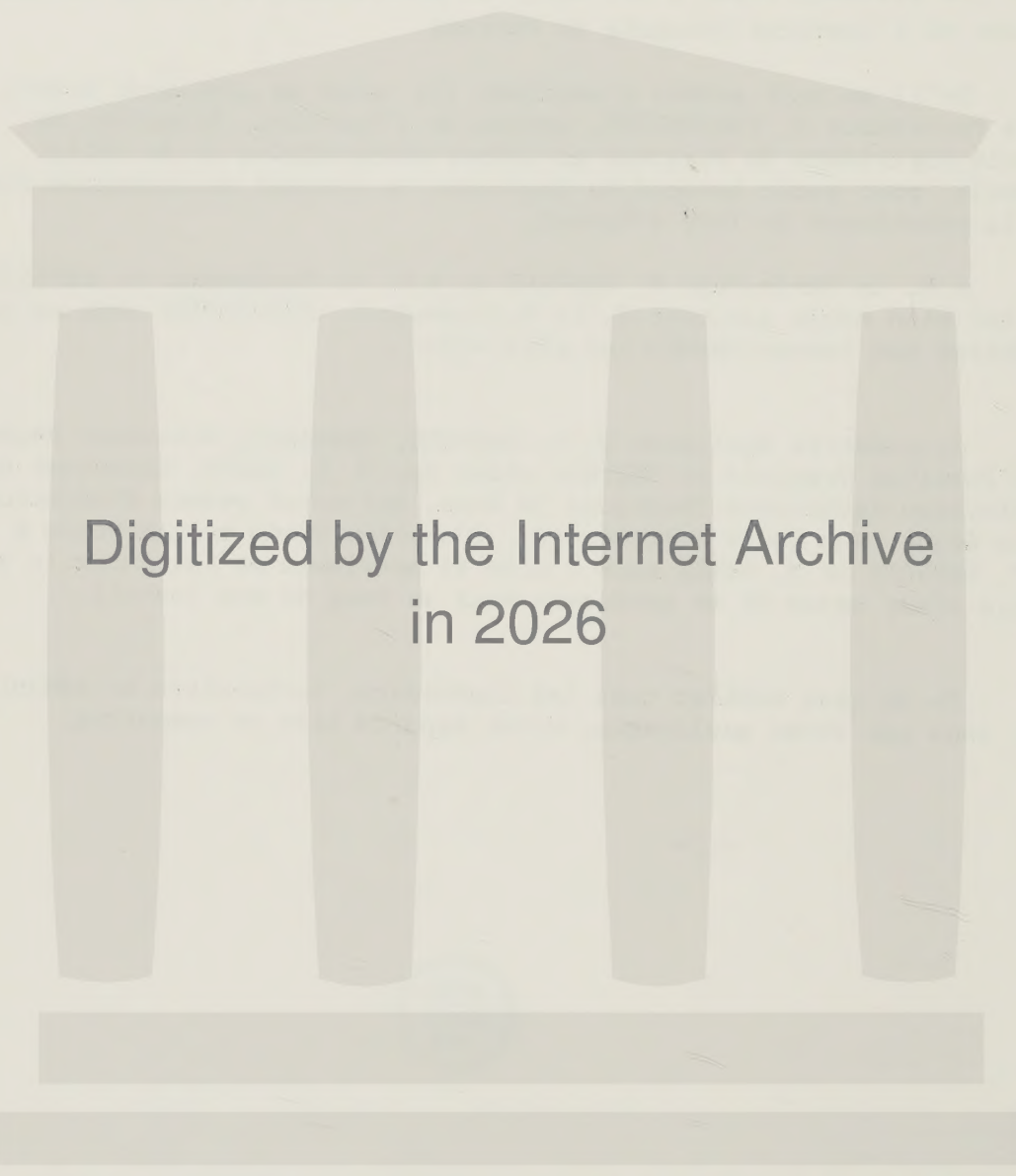
La présente étude a été menée au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut Français du Pétrole.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma gratitude envers M. le Professeur G. CHAMPETIER, membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la ville de Paris, pour avoir accepté de patronner ce travail de recherche ainsi que la présidence du Jury d'Examen.

A M. le Professeur P. SIGWALT et à M. le Professeur P. TEYSSIE qui ont bien voulu assister M. le Professeur G. CHAMPETIER dans ce jury, j'adresse mes remerciements les plus vifs.

Je remercie également M. R. NAVARRE, Président Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole ainsi que M. L. SAJUS, Directeur de la Division Recherches Chimiques de Base, qui m'ont permis d'effectuer cette étude dans leurs laboratoires. J'exprime toute ma gratitude à M. P. TEYSSIE et M. OSGAN pour l'aide si précieuse et les conseils judicieux qu'ils n'ont cessé de me prodiguer tout au long de mon travail.

Je ne peux oublier tous les ingénieurs, techniciens et administratifs qui, sous une forme quelconque, m'ont apporté aide et sympathie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556001_0028

SOMMAIRE

	page
1. INTRODUCTION	1
2. PREPARATION	5
2.1. GENERALITES	5
2.2. PREPARATION DES ALCOOLATES DOUBLES D'ALUMINIUM ET DE ZINC	
2.21. Alcoolates d'aluminium	7
2.22. Alcoolates de zinc	8
2.23. Alcoolates doubles	8
2.3. CARACTERISATION DES ALCOOLATES DOUBLES	9
2.31. Analyses	9
2.32. Propriétés générales	10
2.33. Spectrographie	10
2.4. PREPARATION DES μ -OXOALCOYLOXYDES D'ALUMINIUM ET DE ZINC	10
2.41. Préparation des monomères chimiques	10
2.42. Préparation de l'espèce condensée ou dimère chimique	11
2.5. CARACTERISATION DES μ -OXOALCOYLOXYDES D'ALUMI- NIUM ET DE ZINC	12
2.51. Analyses	12
2.52. Cryométries	13
2.53. Etude spectrale	14
2.6. CONCLUSION ET DISCUSSION	14

3. PROPRIETES

3.1. POLYMERISATION DE L'EPOXYPROPANE	17
3.11. Tests d'activité	17
3.12. Influence de coordinats	19

3.121. Influence de l'eau	19
3.122. Influence des alcools	20
3.123. Influence des amines	20
3.13. Activité catalytique des alcoolates doubles	21
3.14. Conclusion	21
3.2. PROPRIETES DES POLYMERES D'EPOXYPROPANE OB- TENUS	22
3.21. Viscosités intrinsèques	22
3.211. En fonction de la structure du catalyseur	23
3.212. En fonction de la conversion	23
3.213. En fonction de la température de polymérisation	24
3.214. En fonction de la concentration initiale en monomère	25
3.215. En fonction de la concentration en catalyseur	25
3.216. Relation entre $[\eta]$ et la masse moléculaire moyenne	26
3.22. Séparation des polymères. Calcul des masses moléculaires	26
3.221. Méthode de séparation	26
3.222. Distribution en fonction de la conversion	27
3.223. Distribution en fonction de la concentration en cata- lyseur	28
3.224. Distribution en fonction de la température de polymé- risation	29
3.225. Distribution en fonction de la nature du catalyseur	29
3.226. Définition et détermination des masses moyennes en nombre et des moyennes en poids ($\overline{M}_n$ et $\overline{M}_p$)	30
3.227. Répartition des masses moléculaires	31
3.23. Analyse thermique différentielle (A.T.D.) et diffraction des rayons X	32
3.231. A.T.D.	33
3.232. Rayons X	33
3.24. Conclusion	34
3.3. ETUDE CINETIQUE	36
3.31. Généralité et validité de la méthode dilatométrique	37
3.32. Description de la réaction de polymérisation	37
3.321. Cas des catalyseurs n-But monomère et dimère chi- miques	37
3.322. Cas des catalyseurs sec. But et iso Pr. monomères chimiques	38
3.33. Ordre en monomère initial et courant	38
3.34. Ordre en catalyseur	40

3.35.	Energie d'activation des réactions de polymérisation
3.36.	Conclusion

4. ELEMENTS DE MECANISME

4.1.	ETUDE CRYOMETRIQUE THEORIQUE
4.2.	ETUDE ET RESULTATS CRYOMETRIQUES
4.21.	Degré d'association des catalyseurs en solution
4.22.	Comportement des catalyseurs en présence de coordinats . .
4.3.	PROPOSITIONS DE MECANISME DE POLYMERISATION DE L'EPOXYPROPANE

5. PARTIE EXPERIMENTALE

5.1.	GENERALITES
5.11.	Généralités sur les manipulations
5.12.	Qualité et traitement de purification des produits utilisés . .
5.13.	Conservation des produits
5.2.	SYNTHESE DES CATALYSEURS
5.21.	Préparation des alcoolates doubles
5.22.	Hydrolyse des alcoolates doubles en monomères chimiques . .
5.23.	Hydrolyse en dimère chimique
5.3.	ANALYSES ET DOSAGES
5.31.	Dosage des métaux par compléxométrie
5.32.	Dosage du chlore
5.33.	Détermination et dosage des OR par compléxométrie et par chromatographie en phase gazeuse
5.34.	Cryoscopie
5.35.	Spectroscopie
5.4.	POLYMERISATION
5.41.	Polymérisation en tube
5.42.	Purification des polymères
5.43.	Séparation des polymères
5.431.	Méthode de séparation des oligomères
5.432.	Séparation polymère amorphe-polymère tactique

5.44. Méthodes analytiques	76
5.441. Viscosités intrinsèques	76
5.442. A. T. D.	77
5.443. Osmométrie	77
5.444. Tonométrie	77
5.445. Diffusion de la lumière	78
5.446. Diffraction des rayons X	78
5.447. Répartition des masses moléculaires	78
5.45. Dilatométrie	80

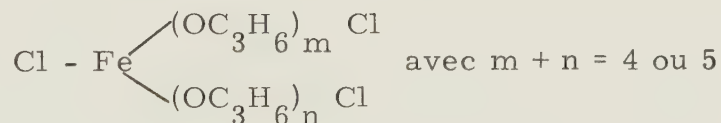
1. INTRODUCTION

A ce jour, d'importants travaux ont été réalisés pour préparer et étudier des catalyseurs de polymérisation des époxydes et, plus particulièrement, de l'époxypropane.

Nous laisserons de côté les catalyseurs procédant par un mécanisme ionique, pour nous intéresser aux catalyseurs dits de "coordination", le mécanisme de polymérisation faisant intervenir une liaison coordinative entre le catalyseur et l'oxygène du cycle époxyde. Ils conduisent généralement à des polymères de hautes masses. C'est une des raisons de leur étude. On peut définir, dans le cas de l'époxypropane, trois types généraux de catalyseurs.

- Des systèmes catalytiques de composés ferriques

En 1952, le complexe chlorure ferrique-époxypropane de Pruitt, Jackson et Baggett (1) donne des polymères de hautes masses, de 20 à 30 % de cristallinité. La nature de ce complexe a été étudiée par Colclough et Coll (2) et permet de représenter la nature du complexe de la façon suivante :



Un trialkoolate ferrique, obtenu par Borkovec (3) à partir d'un alkoolate de sodium et du chlorure ferrique, montre une certaine activité et donne un polymère de haute masse.

Un catalyseur du type Cl_2FeOR est préparé par M. Osgan et C.C. Price (4).

Colclough (2) étudie l'influence importante de l'eau sur ces catalyseurs ainsi que Borkovec (5) qui montre que l'activité catalytique augmente avec le degré d'hydrolyse du complexe pour passer par un maximum lorsque le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Fer} = 1/1,5$ en moles.

Dans cette optique, M. Osgan (6) mettait au point un catalyseur obtenu par hydrolyse partielle d'un acétate ferrique en hydroxy acétate ferrique.

- Systèmes catalytiques à base d'alcoyloxydes métalliques

Seuls ils n'ont qu'une faible activité catalytique. Par addition de chlorure de zinc, comme co catalyseur, M. Osgan et C.C. Price (4) améliorent les propriétés catalytiques de l'isopropylate d'aluminium qui donne un polymère cristallin de masse moléculaire élevée.

Le troisième type de catalyseurs groupe des alcoylures métalliques d'aluminium et de zinc.

- Systèmes catalytiques à base d'alcoylzinc et d'eau ou d'alcool

On pourra citer : Furukawa et Coll (7 à 10), Booth, Higginson et Powell (11).

Dans ces exemples, ces alcoylzincs améliorent leurs propriétés catalytiques en formant avec l'eau des composés de structure générale $R Zn O (ZnO)_n Zn R$ où n varie de 0 à 8 et, avec des alcools, $Ro Zn R$, ou $RO Zn OR$.

- Systèmes catalytiques à base d'alcoylaluminium et d'eau et divers co catalyseurs

Vandenberg (12 à 14) a montré que des catalyseurs composés d'un alcoylaluminium et d'eau ou/et d'un agent chélatant étaient très actifs. On peut citer également les travaux de Colclough et Coll (2).

Vandenberg (13) a trouvé que les quantités optimales d'eau à employer étaient d'environ une mole d'eau par atome métallique pour les alcoylzincs et seulement de 0,5 mole d'eau par atome métallique pour les alcoyls aluminiums.

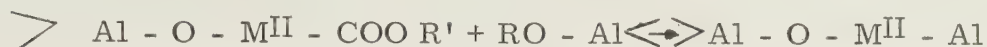
Tous ces exemples de catalyseurs de coordination ont des caractéristiques communes :

a) Les polymères obtenus par insertion présentent un certain degré de stéréospécificité, ont de hautes masses moléculaires (et des viscosités intrinsèques élevées). Ces polymérisations se font à des températures peu élevées avec de faibles quantités de catalyseurs.

b) Ils contiennent, dans leurs structures, des groupements de la forme métal-oxygène-métal.

A partir de ces caractéristiques communes, J.P. Silly (15) présente en 1967 une thèse portant sur la préparation et l'activité catalytique d'une

famille de catalyseurs mixtes aluminium-métal divalent obtenue par condensation de l'acétate de métal divalent et d'un alcoolate d'aluminium :



Les bis-dialcoylaluminates de métaux divalents, et en particulier celui où $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$ se révèlent être d'excellents catalyseurs de l'époxypropane, solubles dans les hydrocarbures.

On pourra consulter, entre autres, les brevets pris au nom de l'I. F. P. (16, 17) et une publication de M. Osgan et P. Teyssié (18).

Dans la conclusion de sa thèse, Silly suggérait de rechercher des méthodes de synthèses plus élaborées permettant d'obtenir des espèces pures et cristallisables.

Telle est la base de départ du travail présenté ici.

Le brevet belge (17) mentionnait une possibilité de synthèse par hydrolyse d'alcoolates mixtes d'aluminium et de métaux divalents.

En nous référant aux travaux de Meerwein sur les alcoolates doubles et de Bradley sur l'hydrolyse contrôlée d'alcoolates métalliques, nous avons obtenu des espèces semblables aux espèces condensées.

A la suite de nombreux essais en prenant comme métaux divalents Zn, Co, Ni et Mn, seul le zinc a été conservé. En effet les alcoolates doubles d'aluminium et cobalt (ou nickel), peu stables à la chaleur, se décomposent dans la phase finale de la synthèse. L'alcoolate d'aluminium-manganèse très sensible à l'oxydation est difficilement utilisable.

Les groupes alcoyls choisis à l'origine ont été : R = éthyl, normal butyl, iso propyl, secondaire butyl et tertiaire butyl.

Dans une phase explorative du travail, le groupement tertiaire butyl a été écarté en raison d'une insolubilité très grande.

Des raisons similaires nous ont fait abandonner le groupe éthyl. Nous avons donc porté nos efforts sur les espèces comportant des groupes normal butyl (n but.), iso propyl (iso pr.) et secondaire butyl (sec but.).

L'analogie de structure existant entre les catalyseurs de condensation et les produits préparés lors de ce travail, conduit à étudier ces espèces en

tant que catalyseurs de polymérisation de l'époxypropane, ainsi que les propriétés du polymère obtenu. On pourra de cette façon mettre en évidence l'importance du groupe M-O-M dans le processus de polymérisation.

Une étude comparative sera faite entre les résultats présentés dans la littérature et ceux obtenus au cours de ce travail.

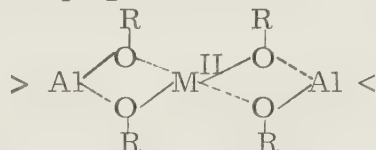
Enfin un chapitre sera consacré à l'étude d'un mécanisme possible de propagation de la chaîne polymérique par insertion du Po coordonné.

2. PREPARATION

2.1. - GENERALITES

Les auteurs du brevet (17) mentionnent la possibilité de prendre des complexes métalliques de Meerwein comme intermédiaire de synthèse des espèces catalytiques.

Meerwein et Coll (19, 20, 21) ont préparé des alcoolates complexes; comme les alcoolates doubles d'aluminium et de métaux bivalents, de formule générale $M^{II} [Al(OR)_4]_2$ que l'on peut représenter comme suit :



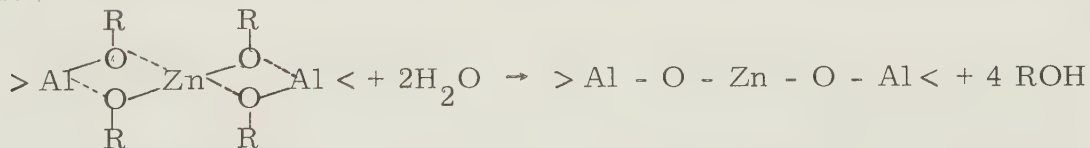
Bradley et Coll préparent, par hydrolyse contrôlée, des polymères d'alcoyloxydes métalliques (22, 23, 24, 25 et 31) suivant la réaction :



où y est la valeur du métal M.

Cette réaction engendre des liaisons M-O-M.

Par analogie avec ces résultats, on a pensé hydrolyser les alcoolates doubles :



où R peut être un radical alcoyl primaire, secondaire ou tertiaire.

L'hydrolyse peut, dans ce cas, former deux sortes de liaisons :

- Al-O-Zn intramoléculaire qui intéresse plus particulièrement la synthèse des catalyseurs
- Al-O-Al intermoléculaire.

Il existe cependant une différence entre ces deux groupements qui sera mise à profit lors de la synthèse.

La liaison Al - O - Zn créée par hydrolyse entre $> \text{Al} - \text{OR}$ et $\text{OR} - \text{Zn}$ se fait d'une manière irréversible. Par contre, il se produit un équilibre avec Al - O - Al :



équilibre qui peut être complètement déplacé dans le sens Al - OR suivant les conditions de réaction.(48)

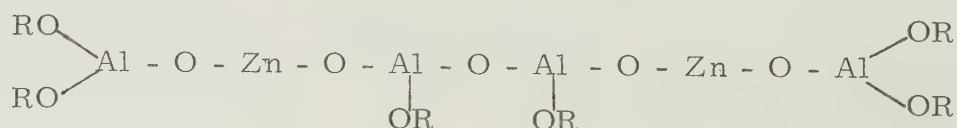
Ceci a été montré dans la réaction d'activation des catalyseurs obtenus par condensation (17).

Lors de la synthèse de ceux-ci, il se forme des liaisons Al - O - Al qui se traduisent par une valeur du rapport OR/Al < 2 . En traitant ce catalyseur par l'alcool n butylique à reflux, le rapport OR/Al tend vers 2 et l'activité catalytique augmente dans des proportions considérables.

La nouvelle valeur du rapport OR/Al prouve bien qu'il s'est formé de nouveaux groupements Al - OR au détriment des groupes Al - O - Al. Ceux-ci se créant assez rapidement, il est nécessaire que l'addition d'eau soit lente pour éviter, d'une part une formation trop importante de ce type de liaison qui ferait précipiter le catalyseur et pour permettre, d'autre part, à l'alcool employé comme solvant de réaction de déplacer l'équilibre $>\text{Al} - \text{O} - \text{Al} \rightleftharpoons (>\text{Al} - \text{OR})_2$ vers la droite permettant les liaisons $>\text{Al} - \text{O} - \text{Zn}$.

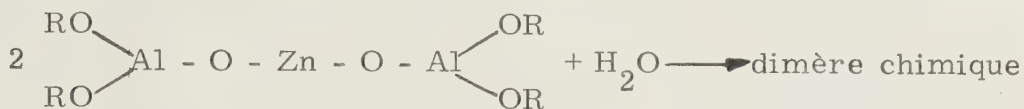
La réaction se fera en milieu alcoolique à reflux du solvant. Il nous paraissait intéressant d'hydrolyser à un degré de condensation supérieur pour mettre en évidence une possible relation entre l'activité catalytique et la concentration en $\text{M} - (\text{O} - \text{M}) - \text{O} - \text{M}$ existant dans la molécule. Pratiquement ce degré de condensation ne peut dépasser la valeur 2. Il se forme au delà un précipité qui rend la catalyse hétérogène.

On peut donc obtenir :



que nous appellerons dimère chimique.

Celui-ci est obtenu par hydrolyse ménagée d'un espèce monomère :



La synthèse des catalyseurs s'effectue en deux étapes, éventuellement trois dans le cas d'un catalyseur dimère chimique :

- a) La préparation de l'alcoolate double
- b) L'hydrolyse.

2.2. - PREPARATION DES ALCOOLATES DOUBLES D'ALUMINIUM ET DE ZINC

Les éthylates doubles d'aluminium et de zinc, s'ils n'ont pas donné les résultats escomptés lors de l'hydrolyse, ont été mentionnés.

D'autre part, pour les raisons indiquées dans l'introduction, seul le couple Al-Zn a été préparé avec les groupements R : Et, n But, iso Pr, sec. But.

Le principe général de préparation consiste à mettre en solution dans le rapport molaire de 1 à 2 l'alcoolate de zinc et celui d'aluminium.

2.21. Tri-alcoolates d'aluminium

Le tri-isopropylate d'aluminium (A.I.P.) et le tri-sec-butylate d'aluminium (S.B.A.) sont des produits commerciaux purifiés par distillation sous pression réduite (10^{-2} mm Hg). Ils sont très solubles dans la plupart des solvants usuels. On les emploie de préférence en solution dans le toluène.

Le tri-éthoxyde d'aluminium a été synthétisé suivant la méthode de Vogel (26) en faisant réagir de l'alcool éthylique sur des morceaux d'aluminium en feuille, à reflux du xylène. Cet alcoolate, solide blanc compact à température ambiante, est d'emploi peu pratique car insoluble dans les solvants usuels. Les transvasements se font alors à la température de fusion de l'alcoolate.

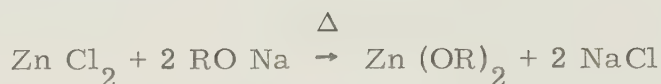
Le tri-n-butylate d'aluminium s'obtient par alcoolyse, c'est-à-dire par échange d'un groupement isopropyl, par exemple, par un groupement n butylique [R.C. Mehrotra (27)].

On chauffe de l'A.I.P. et de l'alcool butylique en gros excès en distillant l'alcool isopropylique se formant en cours de réaction. Cette méthode est valable pour échanger un groupement secondaire, ou primaire, par un groupement primaire à la condition que celui-ci ait un point d'ébullition supérieur au groupe à échanger.

Le tri-n-butylate d'aluminium a les mêmes inconvénients que le tri-éthylate d'aluminium quoique légèrement soluble dans le chlorobenzène.

2.22. Alcoolates de zinc

Les alcoolates de zinc n'étant pas commercialisés, ceux-ci sont préparés à partir du chlorure de zinc, parfaitement anhydre, et d'un alcoolate de sodium :



On prépare facilement RONA par addition de sodium sur l'alcool choisi. On additionne alors Zn Cl₂ en solution alcoolique à 0,5 M/l. La réaction est longue et présente l'inconvénient de donner un mélange des précipités de NaCl et Zn (OR)₂ insolubles quelque soit le milieu. Nous n'avons pas trouvé jusqu'à ce jour de méthode décisive quant à l'isolement des alcoolates de zinc. Ce point est confirmé par les travaux de Turevskaya et Coll' (28).

Nous pouvons vérifier que tout le chlorure de zinc a réagit en constatant son absence dans la solution alcoolique. Aucune autre preuve matérielle ne peut confirmer la formation de Zn (OR)₂, mais il faut tenir compte du résultat final, les alcoolates doubles obtenus ne contenant pas la moindre trace de chlore et le nombre des groupements alcoyloxydes étant celui attendu.

2.23. Alcoolates doubles

On ajoute le tri-alcoolate d'aluminium à son homologue zinc dans le rapport molaire 2/1. Le gel, formé lors de la synthèse de l'alcoolate de zinc, disparaît pour faire place à un mélange homogène. L'élimination de l'alcool en excès au profit du n-heptane permet la solubilisation de l'alcoolate double et son isolement par décantation du chlorure de sodium.

Les alcoolates doubles d'éthylate, du secondaire butylate et de l'isopropylate sont préparés de cette façon.

Le n-butylate est obtenu par alcoololyse de l'isopropylate. Les solutions heptaniques sont limpides et incolores.

Ces méthodes de synthèse diffèrent très sensiblement de celle de Meerwein. Celui-ci prépare d'abord le complexe $[M^{III} (OR)_4] Na$ par mélange stoechiométrique de l'alcoolate de métal trivalent et de celui de sodium. Il fait ensuite réagir $M^{II} Cl_2$ sur ce complexe. Cette façon de procéder s'est révélée inopérante dans le cas des alcoolates doubles Al-Zn. En effet, les complexes de $[Al (OR)_4] Na$ sont des gels difficiles à mettre en suspension par agitation dans un solvant. Dans ces conditions, l'addition de $ZnCl_2$ ne fait qu'accroître les difficultés d'homogénéisation et l'impossibilité à celui-ci de réagir complètement.

La méthode employée ici peut être considérée comme une méthode originale d'obtention d'alcoolates doubles d'aluminium et de zinc.

La solubilisation aisée des espèces préparées peut être avancée comme première preuve de la formation d'une substance définie et non pas de l'obtention d'un simple mélange de deux alcoolates. Ceci sera confirmé par les analyses.

2.3. - CARACTERISATION DES ALCOOLATES DOUBLES

2.31. Analyses

On analyse les groupements n-butoxyde et sec. butoxyde par chromatographie en phase gazeuse et les groupements éthoxydes et isopropoxydes par titration oxydo réductrice. Les métaux sont déterminés par complexométrie à l'E.D.T.A. Le tableau I rassemble les rapports Al/Zn et OR/Al.

Tableau I

R	Al/Zn	OR/Al
Et	2,00	3,96
n-But	2,00	3,98
Sec. But	2,00	3,95
iso Pr	2,00	3,98

Le rapport OR/Al est légèrement différent de 4 ; la cause principale étant une hydrolyse partielle qui affecte les groupements alcoyloxydes. Elle se produit très certainement en cours de synthèse lors des différentes manipulations.

2.32. Propriétés générales

Les alcoolates doubles isopropyliques et n-butyliques se présentent, après évaporation de l'heptane, sous forme de résidus vitreux. Les alcoolates doubles éthoxyliques et sec. butyliques sont des liquides visqueux. Par distillation de ces derniers, sous pression réduite (0,005 mm Hg) on obtient l'alcoolate d'aluminium correspondant.

En effet, les températures élevées de distillation ($\approx 250^\circ \text{C}$) provoquent une décomposition de l'alcoolate double en ses deux constituants.

Toute une série d'essais de cristallisation dans différents solvants ou mélanges de solvants aromatiques ou aliphatiques n'a pas permis d'obtenir des espèces cristallines.

2.33. Spectrographie

Devant les difficultés de manipulation des alcoolates doubles, la spectrographie s'est limitée à une étude R.M.N. Malgré la complexité des spectres, nous pouvons déterminer la présence des groupements OR attendus. La figure 1 représente un spectre R.M.N. d'un alcoolate double isopropylate : nous trouvons à 1,2 p.p.m. le double pic des deux groupes méthyl et entre 4 et 5 p.p.m. l'hydrogène du CH.

2.4. - PREPARATION DES μ -OXOALCOYLOXYDES DE ZINC ET D'ALUMINIUM

2.41. Préparation des monomères chimiques

Les conditions de préparation sont communes quelque soit le groupe alcoyloxyde.

Le schéma réactionnel d'hydrolyse en monomère est le suivant :

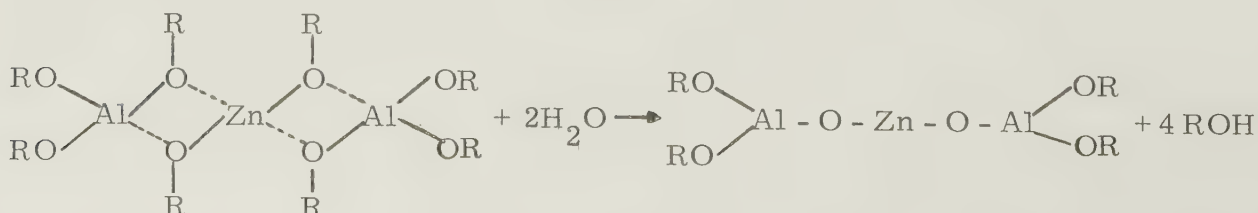
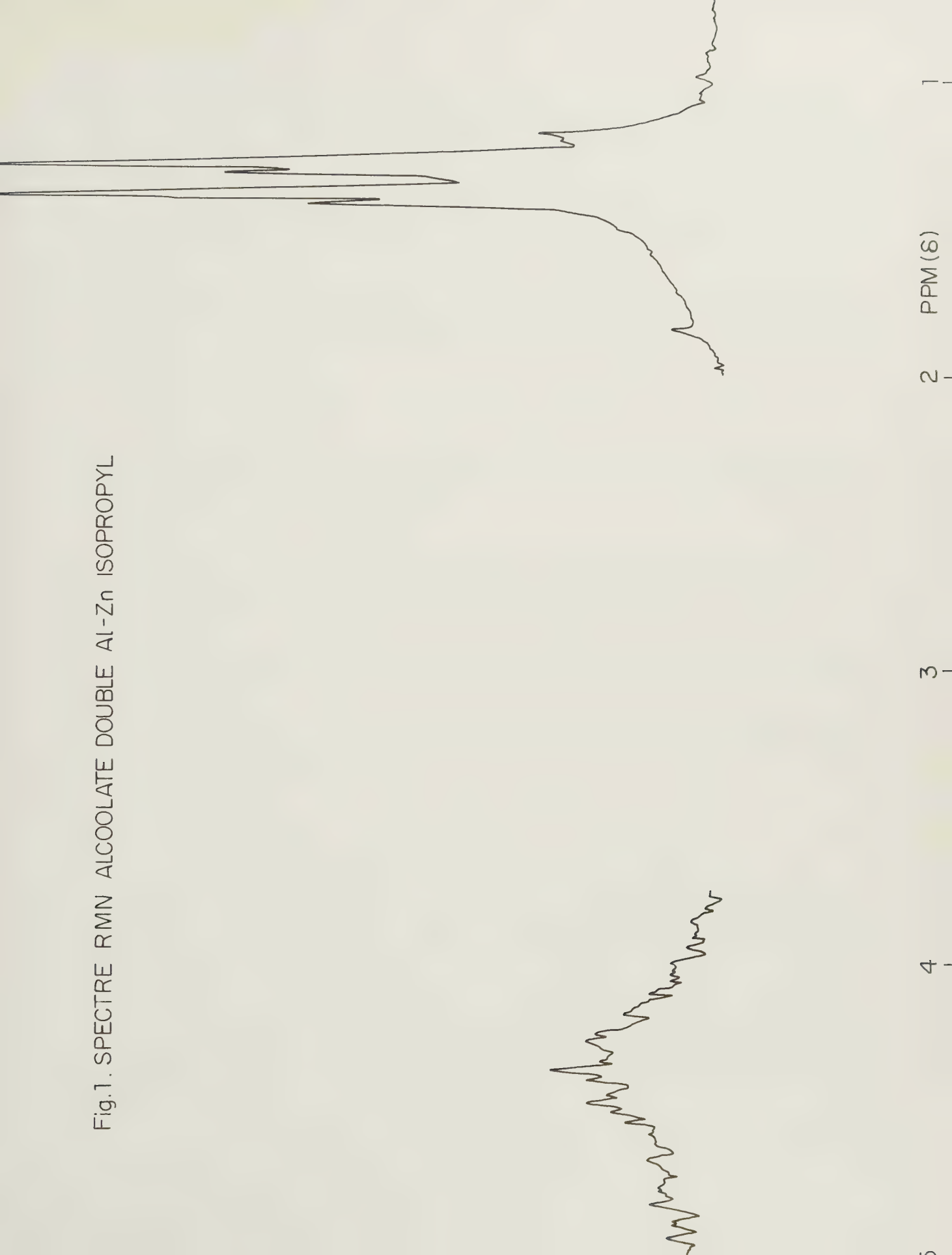


Fig.1. SPECTRE RMN ALCOOLATE DOUBLE Al-Zn ISOPROPYL



La quantité d'eau nécessaire à la réaction est donc de 2 moles par mole d'alcoolate, donc par atome de zinc. La quantité de zinc présent étant facilement déterminée par dosage, on en déduit la quantité d'eau à ajouter.

On prépare des solutions hydroalcooliques à raison de 0,5 M/l. La vitesse d'addition de cette solution est de 2 cm³ par minute, soit 0,1 mM d'eau par minute.

La température de réaction est celle du point d'ébullition de l'alcool et varie de 78° C à 115° C (de l'alcool éthylique à l'alcool n-butylique). Les alcoolates doubles sont en solutions alcooliques diluées (environ 0,1 M/l).

L'addition terminée, on laisse 2 h à reflux pour compléter la réaction.

Les solutions restent limpides sauf dans le cas de l'éthoxyde; il se forme un précipité pour lequel il a été impossible de déterminer la nature. Ce fait, ajouté à un autre inconvénient que nous verrons plus loin, nous a incité à abandonner cette espèce.

Par distillation de l'alcool en excès sous pression réduite, nous obtenons, dans tous les cas, un résidu vitreux, soluble en toutes proportions dans la plupart des solvants aromatiques ou aliphatiques.

Pour éliminer toute trace d'alcool résiduel, on solubilise le produit vitreux dans le chlorobenzène qui est ensuite distillé sous pression réduite.

On solubilise enfin le résidu indifféremment dans l'heptane, le benzène, le toluène ou le cyclohexane suivant l'emploi ultérieur. Ces solutions, limpides, sont jaune pâle.

2.42. Préparation de l'espèce condensée ou dimère chimique

Les conditions de synthèse : solvant, vitesse d'addition de l'eau, température, sont identiques aux conditions de synthèse des monomères. On a hydrolysé successivement les μ oxo n-butyloxyde, sec-butyloxyde et iso-propyloxyde d'aluminium et de zinc.

Seul le n-butyl ne précipite pas en cours de réaction et, de ce fait, est l'unique exemple de "dimère". Il se présente sous forme d'un résidu vitreux soluble dans l'heptane, et benzène en particulier, en donnant des solutions jaune pâle.

2.5. - CARACTERISATION DES μ . OXOALCOYLOXYDES D'ALUMINIUM ET DE ZINC

Ne pouvant obtenir d'espèces cristallines, les résidus vitreux lyophilisés dans le benzène ont été soumis à l'analyse et la cryoscopie.

2.51. Analyses

Dans le tableau II sont résumées les valeurs des rapports Al/Zn et OR/Al.

Tableau II

	i Pr	n-But	Sec. But	n-But. dimère
Al/Zn	2,00	2,00	2,00	2,00
OR/Al	1,97	1,95	1,90	1,45

Les valeurs des rapports OR/Al légèrement inférieures aux valeurs théoriques sont certainement dues à une hydrolyse non contrôlée au cours des différentes manipulations.

Dans le tableau III sont rassemblés les résultats d'analyse des poudres lyophilisées.

Tableau III

R	Al %	Zn %	OR %
i Pr Tr.	13,95	16,70	59,20
Calc. $Al_2 Z_n O_2 (C_3 H_7 O)_4$	13,90	16,90	61,00
n-But Tr.	12,90	14,80	65,90
Calc. $Al_2 Z_n O_2 (C_4 H_9 O)_4$	12,20	14,70	66,30
Sec. But Tr.	13,40	15,80	64,10
Calc. $Al_2 Z_n O_2 (C_4 H_9 O)_4$	12,20	14,70	66,30
n-But dim. Tr.	15,10	17,90	55,60
Calc. $Al_4 Z_{n_2} O_5 (C_4 H_9 O)_6$	14,25	17,30	58,00

Signalons que des échantillons de poudres envoyés dans des laboratoires d'analyses pour analyse de C, H et O n'ont pas donné les résultats escomptés.

Des analyses faites sur différents échantillons d'une même poudre ont donné ainsi des résultats différents. On peut attribuer ces échecs à l'instabilité des espèces vis-à-vis de l'humidité de l'air. Devant cet état de fait, des précautions rigoureuses étant essentielles, les analyses ont été faites sur place par nos soins.

2.52. Cryométries

Les alcoolates d'aluminium en particulier, s'associent facilement. En est-il de même des bis-dialcoylaluminates de zinc ? La détermination des masses moléculaires par cryométrie dans le benzène confirme cette association en solution.

Les monomères chimiques ont un degré d'association égal à 4 ; les dimères chimiques à 2. Cette particularité peut s'expliquer par une grande similitude de structure entre le "dimère" et un "monomère" dimérisé : les édifices résultant comptent donc le même nombre d'atomes de métal.

Le degré d'association a pu être déterminé par une autre méthode cryoscopique qui a l'avantage d'employer des solutions dont la concentration en catalyseur est fonction de celle du zinc facilement déterminable.

Soit un catalyseur A de degré d'association n . Si $[C]$ est la concentration du catalyseur monomère, $[C]/n$ est celle du catalyseur associé.

Nous aurions pour un catalyseur monomère :

$$\Delta T = k [C]$$

Pour le catalyseur associé :

$$\Delta T = k \frac{[C]}{n} \text{ avec } k/n = p$$

k , constante cryoscopique du solvant choisi est connu ; p est déterminé par calcul de la pente de la droite $\Delta T = f([C])$. On en déduit facilement n .

Le tableau IV donne les résultats obtenus par calcul de la masse moléculaire chimique et par détermination directe de n par cryoscopie.

Tableau IV

R	M	k/p	$\bar{n}$
i Pr Tr. Calc.	-	-	-
n-But Tr. Calc.	1 715 443,4	3,9	4
Sec. But Tr. Calc.	1 757 443,4	4	4
n-But dim. Tr. Calc.	1 560 757	1,97	2

L'espèce isopropylate peu soluble dans le benzène a donné, du fait de concentrations faibles, des résultats peu satisfaisants.

2.53. Etude spectrale

Elle est limitée à une étude R.M.N. La complexité des spectres ne permet pas une étude approfondie. On peut déterminer les positions des différents groupes alcoyls ; elles sont semblables à celles déterminées sur les spectres R.M.N. des alcoolates doubles.

2.6. - CONCLUSION ET DISCUSSION

Pour apporter plus de clarté à la suite de l'exposé, nous appellerons monomères ou dimères "chimiques" les espèces obtenues par hydrolyse et monomères, dimères ou tétramères "physiques" les espèces associées ou non en solution.

La synthèse des alcoolates doubles d'aluminium et de zinc et leurs produits d'hydrolyse a posé certains problèmes qui ont pu être résolus dans les meilleures conditions.

En premier lieu, lors de la synthèse des alcoolates doubles, il a fallu trouver des conditions telles que le chlorure de zinc réagisse complètement avec l'alcoolate de sodium.

Nous nous sommes aperçus au cours des premières synthèses que les rapports Al/Zn étaient bien égaux à 2 mais que les rapports OR/Al étaient

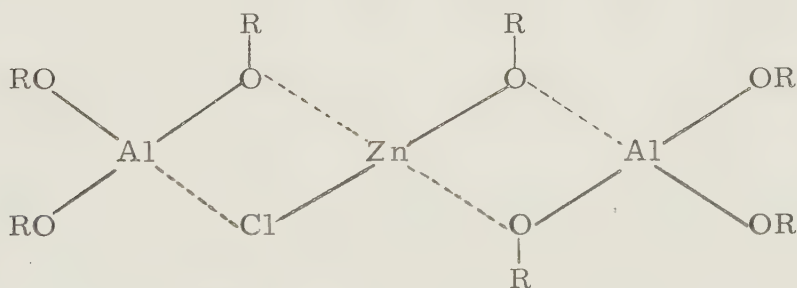
inférieurs et souvent de beaucoup de la valeur 4. Nous avons d'abord pensé à une hydrolyse partielle due aux conditions de réaction. En fait, l'analyse du chlore rétablissait ce manque de groupements OR.

Un alcoolate de sodium réagit sur le chlorure de zinc en deux étapes (27) :



La formation du monochloroalcoolate de zinc est très rapide. Ceci se traduit par la formation instantanée de chlorure de sodium en cours de synthèse lors de l'addition de Zn Cl_2 sur RO Na .

La deuxième molécule de Na Cl se forme beaucoup plus lentement. On peut admettre que s'il reste du monochloroalcoolate de zinc, au moment de l'addition du trialcoolate d'aluminium, ces deux alcoolates forment, selon toute probabilité, un complexe semblable à l'alcoolate double attendu où l'un des OR est remplacé par un atome de chlore.



brute

Cette formule explique que l'on peut avoir quand même $\text{Al/Zn} = 2$.

Quand à OR/Al , il est dans ce cas égal à 3,5 et serait la valeur minimale dans le cas le plus défavorable où il n'y aurait que la formation de Cl Zn OR .

Expérimentalement, nous n'avons jamais trouvé de valeur inférieure à 3,5 et au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, ce rapport a tendu vers 4.

Si l'insolubilité des alcoolates de zinc a pu être un obstacle dans le cours de la synthèse, le passage en solution après addition du trialcoolate semblerait prouver que nous n'avons pas affaire à un simple mélange d'alcoolates mais à un complexe bien déterminé par analyse mais dont la structure ne peut être qu'une hypothèse, l'étude spectrographique n'apportant pas

d'éléments positifs. Ce problème d'isolement des alcoolates doubles sous forme cristalline s'est posé également dans le cas des espèces hydrolysées. En fait, l'étude des spectres R.M.N., en particulier, laisse à penser que les espèces présentent, en solution, un équilibre entre plusieurs formes sans qu'il y en ait une particulièrement favorable à une cristallisation.

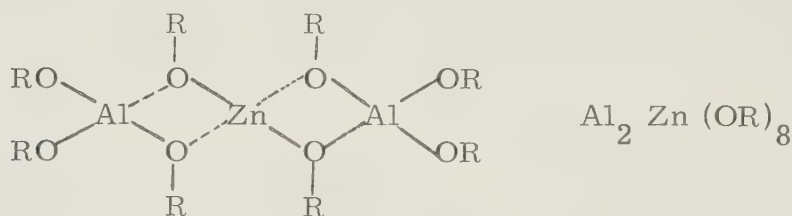
La réaction d'hydrolyse permettant l'obtention des μ oxoalcoyloxydes d'aluminium et de zinc a l'avantage de ne pas former de réactions secondaires qui engendreraient des liaisons intermoléculaires $>Al-O-Al<$ ainsi que J.P. Silly (15) le signale dans sa thèse lors de la synthèse par réaction de condensation.

Nous avons pu éviter cette réaction secondaire pour deux raisons :

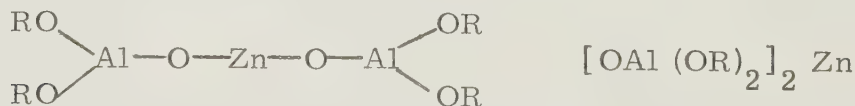
- 1) Par des conditions de réaction relativement douces
- 2) Par l'addition lente d'eau qui permet à l'équilibre $>Al-O-Al< \rightleftharpoons (>AlOR)_2$ de se déplacer vers la droite, c'est-à-dire dans le sens cherché.

Nous pouvons d'après les résultats d'analyse établir comme formules brutes :

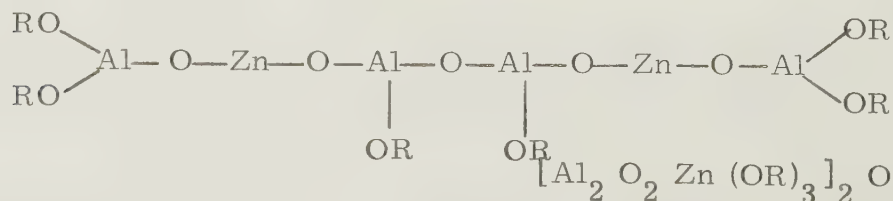
- Pour les alcoolates doubles :



- Pour les monomères chimiques :



- Pour les dimères chimiques :



On peut conclure que ces produits d'hydrolyse, en tout cas pour les monomères chimiques ont des structures analogues à celles des catalyseurs obtenus par condensation.

3. PROPRIETES

3.1. - POLYMERISATION DE L'EPOXYPROPANE

La ressemblance des μ -oxoalcoyloxydes de zinc et d'aluminium obtenus par hydrolyse avec ceux obtenus par condensation nous a fait choisir, comme monomère, l'époxypropane. De cette façon, nous pourrions comparer et l'activité catalytique et les polymères obtenus avec ceux décrits dans la littérature et plus particulièrement dans (15, 16, 17, 18).

Dans les conditions d'expérimentation employées, on peut considérer la catalyse de polymérisation de l'époxypropane comme homogène.

En effet les espèces catalytiques sont solubles en milieu hydrocarboné ; l'addition de monomère ne modifie en rien cette solubilité.

En outre, le polymère reste soluble dans les conditions de réaction.

Cette parfaite homogénéité, d'un bout à l'autre de la réaction de polymérisation, présente de nombreux avantages pratiques.

3.11. Tests d'activité

Ce test permet de comparer les différents catalyseurs entre eux et, pour une même famille, est un contrôle de qualité suivie d'un lot à un autre. Pour cela, il fallait standardiser les conditions opératoires fixées comme suit :

T = 50° C.

Concentration en catalyseur : 50 mA/l⁻ (total Al + Zn) directement déterminé par analyse.

Concentration en monomère : 1 M/l.

Solvant : heptane ou toluène.

La comparaison est faite par rapport au t₅₀, temps nécessaire en minute pour obtenir une conversion de 50 %.

Tableau V

Valeur des t_{50} de différentes espèces catalytiques dans l'heptane et le toluène

R \ Solvant	Heptane	Toluène
n-But	25	37
Sec. But	120	180
Iso Pr	130	200
n-But (dimère chimique)	45	-

La solubilité trop faible de l'espèce n-Butylique dimère chimique dans le toluène ne fut pas suffisante pour permettre la détermination du t_{50} correspondant.

Quelques remarques peuvent être dégagées de ces premiers résultats :

- Comme il a été suggéré précédemment, le degré de condensation joue un rôle dans l'activité catalytique. Comparons, pour cela, la valeur des t_{50} des catalyseurs n-butylique monomères et dimères chimiques.

Il est regrettable que l'insolubilité des autres dimères chimiques et des espèces à degré de condensation supérieur à 2 ne nous ait pas permis de faire une étude plus approfondie sur ce sujet.

- La nature du groupement alcoyloxyde a une influence certaine.

- La nature du solvant est également importante, ainsi, par voie de conséquence, que la polarité du milieu. Plus le milieu est polaire et plus le t_{50} est élevé. Cela explique les résultats observés lorsque la concentration en époxypropane est supérieure à 2 M/l, ceux-ci allant dans le sens d'une diminution d'activité catalytique.

On peut tirer une relation approximative entre les t_{50} observés dans l'heptane et le toluène :

$$t_{50} \text{ (heptane)} \simeq 2/3 t_{50} \text{ (toluène)}$$

Cette relation, déjà signalée par J.P. Silly (15), semble confirmer le rôle important du solvant.

Tableau VI

Comparaison entre les valeurs des t_{50}
des catalyseurs préparés par hydrolyse
et ceux obtenus par condensation

Mode d'obtention	Hydrolyse		Condensation	
SOLVANT R	Heptane	Toluène	Heptane	Toluène
n-But	25	37	15 ± 3 (29)	22 (29)
Sec. But	120	180	900 (15)	-
Iso Pr	130	200	240 (15)	-
n-But	45	-	~ 200*	~ 300*
(dimère chimique)			-	-

* Chiffres communiqués oralement.

Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références correspondantes.

3.12. Influence de coordinats

Nous étudierons l'action de coordinats dont la présence n'est pas souhaitable dans une réaction de polymérisation, ainsi que les conséquences possibles sur l'activité du catalyseur.

3.121. Influence de l'eau

Elle s'étudie de deux façons :

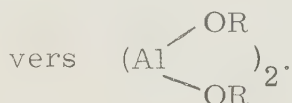
- Par hydrolyse contrôlée : on peut comparer l'activité des catalyseurs n-Butylique monomères et dimères chimiques. A des degrés d'hydrolyse supérieurs, il y a précipitation, la concentration en liaisons Al-O-Al devenant importante. Nous avons tenu malgré tout à tester ces catalyseurs. La polymérisation se fait alors en milieu hétérogène et reste hétérogène d'un bout à l'autre. Les t_{50} ne sont ni concluants ni reproductibles.

- Par hydrolyse non contrôlée ou très rapide : on peut avoir, dans le cours d'une réaction, une hydrolyse accidentelle. Ceci se traduit généralement par une chute considérable d'activité catalytique et par la formation d'un précipité.

Ces résultats sont obtenus également lors d'une hydrolyse rapide par des quantités d'eau connues :

- L'addition d'une mole d'eau par atome de zinc diminue l'activité catalytique avec précipitation partielle ;
- L'addition de quatre moles d'eau par atome de zinc rend l'activité pratiquement nulle.

Ceci est d'autant plus vrai lorsque le catalyseur est en solution non alcoolique. On peut penser que l'hydrolyse se produit au niveau des OR et libère des quantités d'alcools nettement insuffisantes pour provoquer le déplacement de l'équilibre $> \text{Al}-\text{O}-\text{Al} \rightleftharpoons (> \text{Al OR})_2$ dans le sens d'un retour



3.122. Influence des alcools

Il semblerait qu'il y ait compétition de coordination, sur un atome métallique, entre l'époxypropane et l'alcool libre qui, jouant un rôle d'écran, diminuerait les possibilités données au monomère de se coordonner. Cette possibilité peut devenir nulle si l'alcool est en gros excès par rapport au catalyseur.

Des rapports alcool/cata faibles ($\approx 0,1$ à $0,2$) font chuter l'activité catalytique. Aussi avons-nous apporté un très grand soin à l'élimination de tout alcool libre dont la présence ne se traduit sous aucune forme visible.

On voit également qu'une hydrolyse, même très faible, se double, puisque celle-ci libère de l'alcool, de ce nouvel inconvénient.

3.123. Influence des amines

Les amines primaires ont, vis-à-vis des catalyseurs, un effet inhibiteur très grand. Elles peuvent empêcher ou arrêter toute activité catalytique suivant que celles-ci sont ajoutées au début ou en cours de polymérisation. Il semblerait qu'elles se fixent sur les atomes métalliques en empêchant toute approche du monomère.

On peut penser qu'il y a formation d'un complexe avec le catalyseur puisque, contrairement à l'alcool, on ne peut éliminer ces amines et rendre au catalyseur ses propriétés initiales.

3.13. Activité catalytique des alcoolates doubles

Pour étayer l'hypothèse que la présence de liaisons M-O-M (où M-O-M' est nécessaire dans la catalyse de polymérisation par coordination, les alcoolates doubles, exempts de ce type de liaison par leur structure même, ont été testés.

En appliquant les conditions standards de polymérisation, après 300 heures nous n'avons pu recueillir la moindre trace de polyépoxypropane.

3.14. Conclusion

Quelques points importants peuvent être dégagés de ce qui précède. L'action inhibitrice des alcools et des amines primaires prouvent que les atomes métalliques jouent un rôle primordial dans le processus de catalyse de polymérisation.

L'action de l'eau peut s'expliquer de la façon suivante : elle réagit sur les groupements alcoyloxydes principalement. Prenons un catalyseur n-butylique monomère chimique. Si nous y ajoutons de façon contrôlée, 1/2 mole d'eau par atome de zinc, donc par mole de catalyseur, nous obtenons le dimère chimique déjà étudié. Si nous continuons à ajouter de l'eau jusqu'à équivalence de 1 mole d'eau par mole de catalyseur, il se forme, même dans les meilleures conditions, un précipité insoluble dans les solvants hydrocarbonés. Si nous supposons que cette hydrolyse conduit à la formation de liaisons intermoléculaires -Al-O-Al- nous en concluons que ces polymères deviennent insolubles dans le milieu. Ce sont ces chaînes qui se forment très rapidement et très localement lors d'une hydrolyse d'un catalyseur monomère chimique par addition rapide d'eau dans des rapports aussi faibles que 0,1 ou 0,2 alors que nous sommes loin des conditions exigées pour l'obtention d'un dimère chimique.

Outre leur insolubilité, ces produits à degré de condensation supérieur à 2 ont une activité catalytique réduite sinon nulle. On peut alors entrevoir l'importance du groupement alcoyloxyde dans le mécanisme de polymérisation.

Ce rôle peut également se voir dans les différences d'activités des espèces catalytiques suivant la nature du groupement alcoyl.

Enfin, l'inactivité catalytique des alcoolates doubles prouve la nécessité de l'existence de groupements M-O-M.

Il faut, à ce sujet, remarquer que ces groupements ne sont pas seuls en cause puisque les espèces à degré de condensation élevé n'ont aucune activité catalytique. Ceci va dans le sens du rôle important que doivent avoir les groupements alcoyloxydes, l'activité catalytique optimale étant en fait un compromis entre la présence nécessaire de liaisons M-O-M et la nature et la présence, également nécessaire de groupements OR.

3.2. - PROPRIETES DES POLYMERES D'EPOXYPROPANE OBTENUS

Puisque tout ce qui précède semble aller dans le sens d'une polymérisation par coordination, il faut savoir si ce polyépoxypropane peut être comparé à celui obtenu avec d'autres catalyseurs de coordination : ces polymères sont en général de hautes masses et présentent un certain pourcentage de tacticité.

Le polymère est décendré, c'est-à-dire débarrassé de toute trace de catalyseur résiduel. Pour éviter sa dégradation, on y met un peu d'anti-oxydant, en général de la phénothiazine.

Le polyépoxypropane généralement obtenu a un aspect caoutchoutique légèrement collant. Il est incolore et inodore.

3.21. Viscosités intrinsèques

On définit la viscosité spécifique :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1}$$

où η_1 représente la viscosité du solvant pur et η la viscosité de ce même solvant contenant du polymère en solution.

En pratique, les mesures de viscosité étant faites sur des solutions relativement concentrées, il est nécessaire d'opérer à diverses concentrations et d'extrapoler les résultats à concentration nulle. Pour cela les grandeurs suivantes sont utilisées :

- La viscosité réduite $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$, où C représente la concentration en polymère.
- La viscosité intrinsèque $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$ qu'on détermine facilement, $[\eta]$ étant alors exprimé en dl/g.

Cette valeur permet de se faire une idée de la longueur des chaînes polymériques. Nous verrons qu'il est possible (§ 3.216) d'établir une relation entre la viscosité intrinsèque et une masse moléculaire moyenne, M_V , appelée moyenne viscosimétrique.

3.211. $[\eta]$ en fonction de la structure du catalyseur

A conversion pratiquement égale, la nature du catalyseur n'influe pas sur la valeur de $[\eta]$.

Tableau VII

$$[C]_{\text{cata}} = 50 \text{ mA/l} \quad [C]_{\text{po}} = 1 \text{ M/l} \quad T = 50^\circ \text{ C}$$

Catalyseur	C %	$[\eta]$
n-But	66,5	6
Iso Pr	65	5,80
Sec. But	67	6,10
n-But (dimère chimique)	66,5	5,90

3.212. $[\eta]$ en fonction de la conversion

Le polymère brut, décendré, est soumis à une séparation en parties oligomériques, tactiques et atactiques (ou amorphe) ces deux dernières étant essentiellement formées de hautes masses par la façon même de procéder qui sera explicitée au § 3.221.

Tableau VIII

Valeur des $[\eta]$ suivant le degré de conversion.
Catalyseur n-butylique monomère chimique.

$$T = 50^\circ \quad [C]_{\text{cata}} = 50 \text{ mA/l} \quad [C]_{\text{po}} = 1 \text{ M/l}$$

C %	$[\eta]$ polymère brut	$[\eta]$ oligomères	$[\eta]$ amorphes	$[\eta]$ tactique
60,7	5,81	0,23	9,3	10,4
66,5	6	0,20	8,8	10,6
73,5	6,76	0,26	8,8	10
77,5	6,38	0,22	8,9	9,20
82	6,27	0,22	5,7 *	9,80
86	4,59 *	0,15	9,5	9,50

* Résultats peu conformes avec l'ensemble.

On remarquera une stabilité assez grande des $[\eta]$ pour toutes les fractions de polymère pour des conversions variant entre 60 et 90 %.

On a plus particulièrement établi les variations de $[\eta]$ entre 10 et 60 % de conversion.

Tableau IX
Mêmes conditions opératoires

C %	13,5	22,2	43,5	55	78,5
$[\eta]_{\text{brut}}$	1,45	2,87	3,97	4,95	6,40

$[\eta]$ augmente avec la conversion et rejoint les valeurs du tableau VIII au-delà de 55 %.

Cette augmentation de $[\eta]$ peut s'interpréter de deux façons :

- Soit une formation prépondérante d'oligomères pendant une grande partie de la réaction, formation qui diminue en quantité au fur et à mesure que la conversion augmente
- Soit, en ayant une formation régulière et égale d'oligomères, une augmentation du nombre de chaînes polymériques non oligomériques.

La simultanéité des deux hypothèses peut en amener une troisième : une recombinaison d'une partie des chaînes oligomériques en chaînes plus longues.

3.213. $[\eta]$ en fonction de la température de polymérisation

Tableau X

Catalyseur n-butylique monomère chimique

$[C]_{\text{cata}} = 50 \text{ mA/l}$ $[C]_{\text{po}} = 1 \text{ M/l}$ Solvant : heptane
C % $\simeq 100$ %

T° C	40	50	60	65	70
$[\eta]$	5,61	5,72	4,48	5,42	6,06

Malgré un résultat légèrement abérrant à 60° C, on peut affirmer que la température n'a pas d'influence marquante sur $[\eta]$.

On peut remarquer que $[\eta]$ à conversion totale est légèrement inférieur à la valeur obtenue pour une conversion de 80 % (voir tableau VIII). On peut expliquer ceci par le fait que le polymère subit un début de dégradation, en particulier lorsque le temps de polymérisation est de loin supérieur au temps théorique nécessaire pour obtenir une conversion totale.

3.214. $[\eta]$ en fonction de la concentration initiale en monomère

Tableau XI

Catalyseur sec. butylique monomère chimique
ou n-butylique

$[C]_{\text{cata}} = 50 \text{ mA/l}$ C % totale Solvant : heptane

$[C]_{\text{po}}$ M/l	0,5	1	1,5	2
$[\eta]$	5,83	5,72	5,41	5,28

Ce paramètre n'a pas d'influence sur $[\eta]$.

3.215. $[\eta]$ en fonction de la concentration en catalyseur

Tableau XII

Catalyseur n-butylique monomère chimique

$[C]_{\text{po}} = 1 \text{ M/l}$ T = 50° C Solvant : heptane

C %	83	86	85	84	80	80
$[C]_{\text{cata}}$ mA/l	50	40	35	25	20	12
$[\eta]$	6,10	5,70	6,10	5,70	6,20	6,30

Les résultats sont peu significatifs pour tirer une conclusion de l'influence de ce paramètre sur $[\eta]$.

3.216. Relation entre $[\eta]$ et la masse moléculaire moyenne

Allen, Booth et Jones ont établi deux relations valables dans le toluène à 25° :

$$[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} [\overline{M}_v]^{0,77} \quad (30)$$

$$[\eta] = 1,29 \cdot 10^{-4} [M_v]^{0,70} \quad (43)$$

On a pu calculer que pour une viscosité de 6 la masse moyenne viscosimétrique $\overline{M}_v$ a pour valeur 10^6 à $1,4 \cdot 10^6$ suivant la relation employée. Elle est en accord avec les masses moyennes trouvées par GPC (§ 3.228).

Les relations ne donnent pas des résultats toujours aussi satisfaisants, aussi sont-elles citées à titre d'information.

3.22. Séparation des polymères. Calcul des masses moléculaires

Le polyepoxypropane obtenu a une large répartition de masses moléculaires. La connaissance de cette répartition et ses variations en fonction de divers paramètres peut donner des indications précieuses sur le processus de polymérisation.

3.221. Méthodes de séparation

On peut, à partir d'un polymère brut, séparer les parties oligomériques des hautes masses. A partir de celles-ci peuvent être séparés le polymère atactique (ou amorphe) du polymère tactique.

Une première séparation par solubilisation du polymère brut dans l'heptane à 80° C et reprécipitation par le méthanol, permet l'isolement des oligomères, qui restent en solution, et des hautes masses qui précipitent.

Une seconde séparation par solubilisation des hautes masses dans l'acétone à 80° C et reprécipitation à - 20° C permet l'isolement du polymère amorphe, en solution dans l'acétone, et du polymère tactique qui précipite.

En employant ces méthodes, les chaînes oligomériques tactiques restent dans la partie oligomérique et non dans la partie tactique. Une séparation fractionnée dans la solution heptanique conduit à l'obtention d'une fraction de polymères de masses que nous appellerons "moyennes".

3.222. Distribution en fonction de la conversion

Tableau XIII

Catalyseur n-butylique monomère chimique

T = 50° C $[C]_{\text{cata}} = 50 \text{ mA/l}$ $[C]_{\text{po}} = 1 \text{ M/l}$ Solvant : heptane

C %	% oligomères	% amorphes	% tactiques
60,7	32	34	34
66,5	30	34	36
73,5	31	35	34
77,5	32	35	33
82	29	35	36
86	31	36	33

Les pourcentages de chaque fraction sont calculés à partir de la masse totale de polymère obtenu et isolé.

Les pourcentages de chaque fraction varient faiblement, ce qui montre que l'on a formation constante d'oligomères et de hautes masses.

La formation d'oligomères est par contre beaucoup plus importante en début de réaction, puis diminue aux dépens de la formation de hautes masses.

La distribution devient stable à partir de 60 % de conversion et reste dans les proportions 1/3, 1/3, 1/3.

Tableau XIV

Mêmes conditions que pour le tableau XIII

C %	% oligomères	% amorphes	% tactiques
13,5	47	26	27
22,2	41	28	31
43,5	38	30	32
55	31	35	34

Il apparaît, d'après ce tableau, que la formation d'oligomères est prépondérante pendant au moins la moitié de la réaction et diminue ensuite par rapport à la formation de hautes masses.

Le tableau suivant rassemble les pourcentages des différentes fractions, non plus en fonction du polymère formé, mais de l'époxypropane mis en jeu; on voit ainsi les variations de formation des différentes fractions l'une par rapport à l'autre.

Tableau XV

C %	% oligomères	% amorphes	% tactiques
13,5	6,30	3,50	3,65
22,2	10,10	6,20	8,90
43,5	16,40	13,05	13,90
55	17,05	19,25	18,70
60,7	19,40	20,60	20,60
66,5	19,95	23,60	23,90
73,5	22,80	25,70	25,00
77,5	24,80	27,10	25,60
82	23,80	28,70	29,50
86	26,70	31,00	28,40

3.223. Distribution en fonction de la concentration en catalyseur

Tableau XVI

T = 50° C, catalyseur n-butylique monomère chimique
 $[C]_{po} = 1 \text{ M/l}$ Solvant : heptane

$[C]_{mA/l}$	C %	% oligomères	% amorphes	% tactiques
50	83	31	35	34
40	86	31	36	33
35	85	30	34	36
25	84	31	34,5	34,5
20	80	28	36,5	35,5
12	76	25	38	37

Ces résultats ne sont pas assez significatifs pour en tirer une conclusion quelconque. Il semblerait, en comparant avec les résultats du paragraphe précédent que la formation d'oligomères est également continue et va en croissant avec le temps, mais diminue par rapport à la formation de hautes masses.

3.224. Distribution en fonction de la température de polymérisation

Tableau XVII

Catalyseur n-butylique monomère chimique

Solvant : heptane $[C]_{cata} = 50 \text{ mA/l}$ $[C]_{po} = 1 \text{ M/l}$ C % totale

T° C	% oligomères	% amorphes	% tactiques
35	30	34	36
40	33	36	31
50	32	35	33
69	34	39	27

A 69° C, on remarque une diminution très nette de polymère tactique et une augmentation d'oligomères et surtout de polymère amorphe.

L'augmentation des oligomères peut s'expliquer par une légère dégradation du polymère à température élevée et conversion totale, déjà remarquée dans les variations de $[\eta]$. L'élévation de température peut être également cause d'une distribution statistique dans les chaînes polymériques, ce qui expliquerait l'augmentation de polymère amorphe aux dépens du polymère tactique.

3.225. Distribution en fonction de la nature du catalyseur

Tableau XVIII

T = 50° C Solvant : heptane $[C]_{cata} = 50 \text{ mA/l}$ $[C]_{po} = 1 \text{ M/l}$

Catalyseur	C %	% oligomères	% amorphes	% tactiques
n-But	66,5	30	34	36
Iso Pr	65	31	34	35
Sec. But	67	30	33	37
n-But (dimère chimique)	66,5	31	34	35

A conversion pratiquement égale, la nature du catalyseur n'influe pas sur la distribution.

Note : La fraction oligomérique peut paraître, en règle générale, importante. Nous verrons en fait que la chromatographie par perméation de gel fait apparaître une fraction de polymère qui reste en solution avec les oligomères. Il est possible, par de nombreux fractionnements de la solution heptanique, de séparer cette fraction. Cette opération étant longue, nous avons pour des raisons de simplifications intégré cette fraction avec les oligomères.

3.226. Définition et détermination des masses moyennes en nombre et des masses moyennes en poids ($\overline{M}_n$ et $\overline{M}_p$)

On peut définir la masse moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x}$$

où n_x représente un nombre de moles, x de masse molaire M_x .

On définira la masse moyenne en poids de la façon suivante :

$$\overline{M}_w = M_1 \frac{\sum n_x x^2}{\sum n_x x}$$

où M_1 est la masse totale de polymère formé d'un nombre de moles n_x de degré de polymérisation x .

Les méthodes de mesures sont alors différentes :

$\overline{M}_n$, moyenne en nombre, se trouve dans tous les cas où la méthode de mesure conduit au nombre de particules en solution : osmométrie et tonométrie en particulier.

$\overline{M}_w$, moyenne en poids, se trouve chaque fois que la grandeur physique mesurée dépend à la fois du nombre et de la masse des particules. Diffusion de la lumière.

A titre d'exemple prenons un échantillon de polyépoxypropane brut ; une séparation fractionnée donne :

17 % d'oligomères : $\overline{M}_n = 980$ calculé par tonométrie
 17 % de masses moyennes : $\overline{M}_n \simeq 30\,000$ calculé par osmométrie
 63 % de hautes masses dont 30 %, au total, de polymère tactique.

Nous avons calculé pour celles-ci $\overline{M}_p \simeq 1\,400\,000$ par diffusion de la lumière, $\overline{M}_n \simeq 380\,000$ par osmométrie, soit une polydispersité $\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} \simeq 3,7$.

3.227. Répartition des masses moléculaires*

Les méthodes de séparation employées jusqu'alors ne permettent pas d'obtenir une courbe intégrale de répartition des masses moléculaires.

La chromatographie par perméation sur gel (G.P.C.) est une méthode récente d'obtention de cette répartition.

Le principe en est le suivant :

Une solution de polymère passe sur une colonne chromatographique contenant un gel de polymère réticulé et gonflé, formé de pores de tailles différentes. Les molécules du polymère étudié, inférieures à une certaine dimension de pores peuvent seules pénétrer et être retardées, les autres s'écoulent dans les interstices avec le solvant.

La taille des macromolécules en solution, en volume hydrodynamique, est, en général, proportionnelle à leur masse moléculaire et un fractionnement des espèces se produit lors du passage. La colonne chromatographique est calibrée avec des échantillons de distribution étroite comme, par exemple, le polystyrène.

Nous avons ainsi obtenu un profil de répartition qui permet d'estimer la courbe intégrale de répartition des masses moléculaires (fig. 1).

Cette courbe présente une bi répartition, l'une correspondant aux hautes masses, l'autre à la fraction oligomérique.

Le passage de l'un à l'autre se fait par l'intermédiaire d'une droite de faible pente qui correspondrait aux "masses moyennes".

La détermination des masses moléculaires à partir de la courbe de répartition se fait à l'aide d'une courbe de référence donnant pour chaque fraction de volume élué, la longueur correspondante des chaînes en Å.

* Ces mesures ont été faites dans le laboratoire de M. Arlie à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères.

Nous avons calculé, à partir d'un échantillon de polyépoxypropane brut :

- Pour les hautes masses :

$$\overline{M}_n = 408\,000$$

$$\overline{M}_p = 1\,600\,000$$

soit une polydispersité de 3,9.

- Pour les masses moyennes :

$$\overline{M}_n = 69\,000$$

$$\overline{M}_p = 90\,000$$

- Pour l'ensemble du polymère :

$$\overline{M}_n = 148\,000$$

$$\overline{M}_p = 1\,400\,000$$

soit une polydispersité $\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} = 9,3$.

La fraction de polymère $M_n = 30\,000$ se situe à la limite inférieure des masses moyennes et c'est en fait la partie que nous recueillons par reprécipitation fractionnée dans l'heptane.

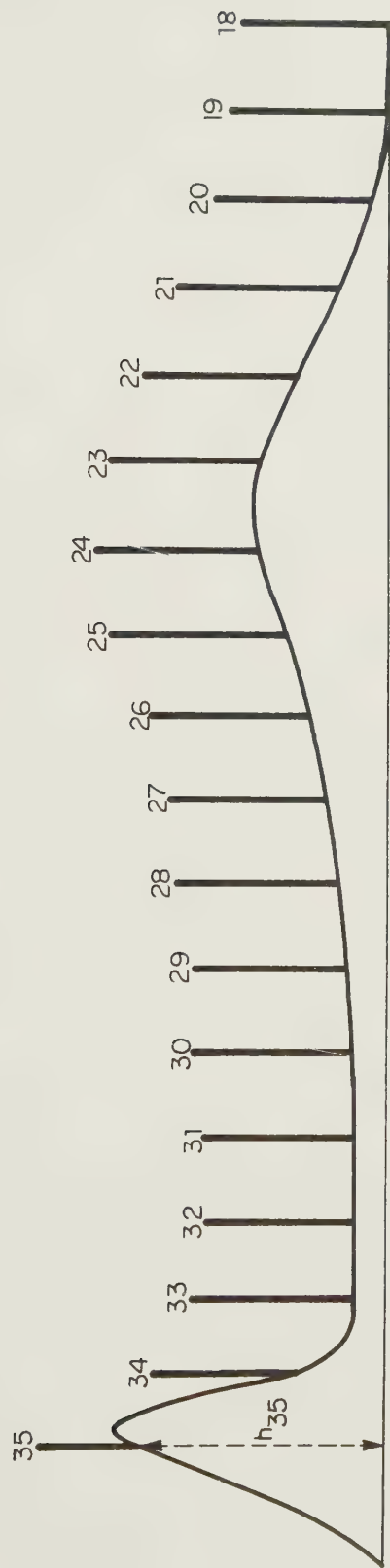
Les résultats concordent assez bien avec ceux trouvés par simple séparation.

On peut voir également que les oligomères représentent en fait entre 10 et 15 % du polymère total.

3.23. Analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X

Les mesures ont été faites sur les fractions de polymère tactique. Ces fractions n'ont pas un caractère élastomérique important. Elles résistent à l'étirement mais présentent un hystérésis important.

Elles présentent une polydispersité relativement faible (≈ 3) malgré des masses moléculaires élevées.



COURBE DE REPARTITION DES MASSES MOLECULAIRES DU PPO OBTENUE PAR GPC

Fig. 1 bis.

3.231. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Cette méthode permet, dans certaines conditions, de déterminer le degré de cristallinité des polymères. En fait, l'étude entreprise, avec le matériel existant, permet de juger qualitativement du caractère cristallin plus ou moins prononcé de l'échantillon de polyépoxypropane étudié ; ceci par détermination du point de fusion cristallin (T_{f_c}).

Tableau XIX

T_{f_c} en °C Solvant : heptane $C_{po} = 1 \text{ M/l}$ $T = 50^\circ \text{ C}$

T_{f_c} en °C Catalyseur \ $C_{cata} \text{ mA/l}$	50 (courbe A)	40 (courbe B)	25 (courbe C)	12,5 (courbe D)
n-But	60	60,4	60,7	60,8
Sec. But	64,1	62	62	64
n-But (dimère chimique)	58,8	59,7	57,8	58,8

Les valeurs des T_{f_c} varient peu en fonction des nombreux paramètres

Ceci joint à l'étude des courbes (fig. 3), qui montrent des endothermes de fusion peu nets, semble prouver que le produit n'est pas très cristallin. A titre de comparaison le T_{f_c} peut atteindre 75° C pour le polyépoxypropane isotactique.

On peut penser que les stéréoséquences ne sont ni régulières ni importantes.

3.232. Diffraction des rayons X

Le caractère cristallin peu important est confirmé par une étude du spectre de rayons X des échantillons.

Le degré de cristallinité peut être déterminé grossièrement à partir de la courbe $\frac{I_{2\theta}}{I_{2\theta=0}} = f(2\theta)$.

On compare les aires des pics de diffraction de celles sous le halo diffus. Pour le cas précis du polyépoxypropane tactique étudié ici, les pics de diffraction sont situés à 17° et 21° (valeurs de 2θ), le halo diffus étant le reste du spectre (fig. 2).

Les deux pics sont caractéristiques du polyépoxypropane isotactique (32). On obtient en général 30 % d'isotactique dans un échantillon de polymère tactique, qui représente environ 10 % en poids de polymère total.

3.24. Conclusion

On peut déjà entrevoir les grandes lignes du processus de polymérisation. Le processus est lié surtout au développement des chaînes, à leur production au cours du temps en faisant abstraction de l'initiation de ces mêmes chaînes ; ce problème d'initiation sera étudié plus particulièrement par cinétique et cryométrie.

En faisant abstraction de l'activité catalytique, différente suivant les espèces, on peut généraliser les conclusions suivantes à tous les types de catalyseurs. Ceci est vrai pour $[\eta]$ et la distribution.

Nous avons vu dans un premier temps que $[\eta]$ augmente avec le temps, donc avec la conversion, jusque vers 60 %. Elle se stabilise ensuite jusqu'à la fin de la réaction.

Deux interprétations avaient alors été données. En fait après l'étude de la distribution en fonction de la conversion, il semblerait que la formation d'oligomères existe tout au long de la réaction, mais qu'elle diminue vers 60 % de conversion par rapport à la formation de hautes masses.

Une étude en G.P.C. faite au bout de 1, 2, 3, 4, 5 et 10 % de conversion laisserait à penser à la formation prépondérante d'oligomères.

On peut donc résumer la formation de chaînes en trois étapes :

- Etape 1 : de 0 à 10 % de conversion : formation prépondérante d'oligomères
- Etape 2 : de 10 à 60 % de conversion : concurremment, formation de hautes masses et d'oligomères, ces derniers en majorité
- Etape 3 : de 60 à 100 % : toujours formation concurrente des oligomères et hautes masses avec cette fois une majorité de hautes masses.

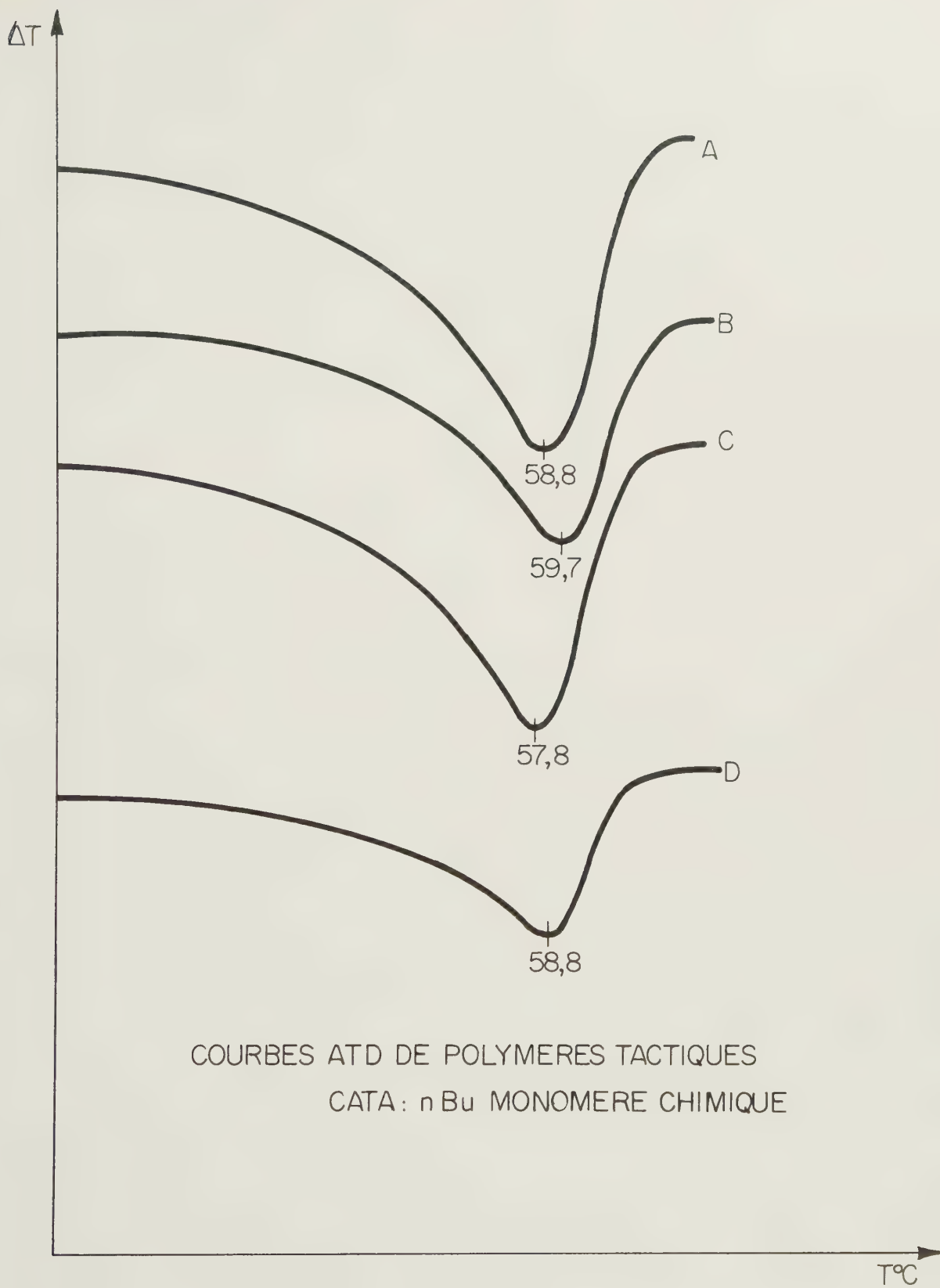
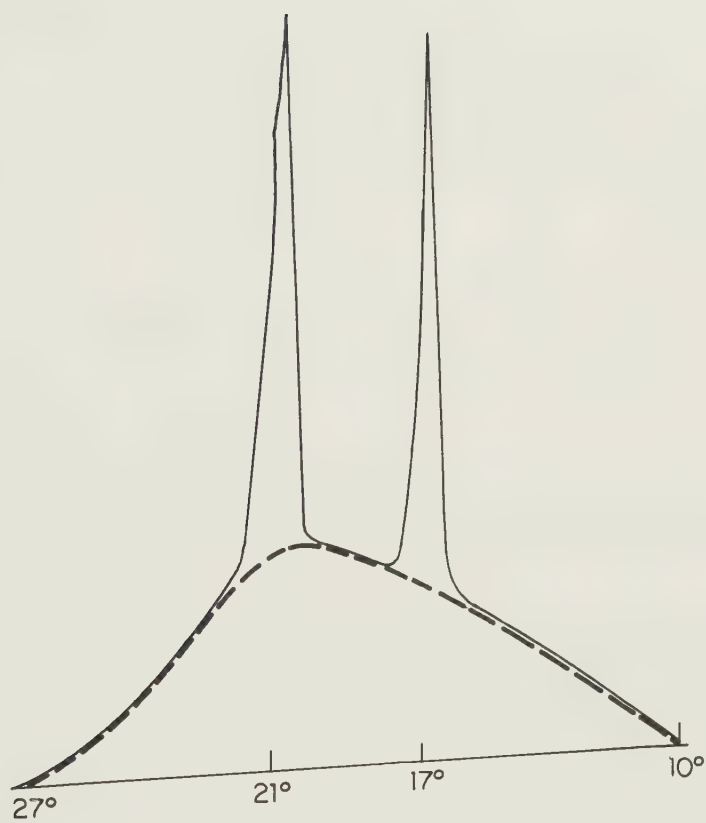


Fig. 3.



SPECTRE DIFFRACTION RX POLYMERE TACTIQUE

Fig.2 .

On peut suggérer, pour l'étape 1, qu'au départ tous les centres actifs sont équivalents. L'expérience suivante semblerait le montrer : faisons réagir un catalyseur et de l'époxypropane dans des rapports de concentrations molaires définis. On mesure la masse moyenne $\overline{M}_n$ du polymère obtenu à conversion totale.

Tableau XX

$\frac{[Po]}{[cata]}$	M_n mesurée	M_n calculée
5	290	280
10	600	560
15	860	840

On voit que les écarts sont faibles.

Si on admet l'équivalence des centres actifs, on peut admettre que les chaînes se forment à la même vitesse et ont toutes à peu près la même importance, d'où la non existence de longues chaînes.

Dans l'étape 2 : la formation de chaînes se continue, mais certains centres, pour des raisons inconnues, se désactivent. L'accroissement de la chaîne s'arrête, d'où formation d'oligomères. Les autres centres gardent leur activité et forment des chaînes plus longues.

Dans l'étape 3 : le processus général est le même. La fréquence de désactivation des centres diminue, d'où une formation d'oligomères de moins en moins importante par rapport à la formation de longues chaînes.

Il ne faut pas négliger également la formation de chaînes de "masses moyennes" dont l'étude n'a pu être approfondie.

Nous ne retiendrons pas l'hypothèse d'oligomères "vivants" se re-combinant pour former des chaînes plus longues. Aucune preuve de leur existence n'a pu être apportée.

Les causes de la désactivation de certains centres actifs ne sont pas connues. Des groupements alcoyloxydes, présents sur les centres actifs peuvent être libérés sous forme de molécules d'alcool et pourraient par coordination sur un centre actif empêcher toute nouvelle approche d'une molécule de monomère. Ces molécules d'alcool pourraient également jouer un rôle d'agents de transfert.

Les polymères obtenus répondent en grande partie à ce qu'on attendait :

- Viscosité intrinsèque élevée
- Hauts poids moléculaires.

Ils soutiennent favorablement la comparaison avec ceux obtenus dans la littérature.

Les espèces catalytiques préparées au cours de ce travail n'ont pas un caractère stéréospécifique marquant. Le faible pourcentage de polymère isotactique (10 %) obtenu le prouve.

De toute évidence, les séquences de polymère isotactique sont courtes et irrégulières.

Tableau XXI

Différentes valeurs de $[\eta]$ obtenus dans la littérature

Catalyseurs	Réf.	$[\eta]$
Rapports en poids différents : A.I.P. / Zn Cl ₂	(4) (33) (34)	$2,6 \leq [\eta] \leq 3,8$
Complexe Fe Cl ₃ - Po	(35)	$\approx 1,5$
Al (Et) ₃	(36)	$\approx 0,8$
Zn (Et/2/H ₂ O) r = 0,5 r = 1	(9) (10)	2,3 5,4
Al - Zn produit de condensation	(15)	6 à 10

3.3.- ETUDE CINETIQUE

Afin d'apporter des éléments nouveaux à l'établissement d'un mécanisme de réaction, il semble souhaitable d'entreprendre une étude cinétique de la polymérisation de l'époxypropane.

Dans ce but, nous avons étudié l'évolution de la vitesse de polymérisation en fonction de l'ordre en monomère initial et courant, de l'ordre en catalyseur, puis les énergies d'activation des divers catalyseurs employés.

Les déterminations de ces divers facteurs sont effectuées par une méthode dilatométrique basée sur le principe de la contraction de volume du milieu réactionnel en cours de polymérisation.

3.31. Généralité et validité de la méthode dilatométrique

La mise au point d'un appareil "suiveur de niveau" permet d'obtenir directement des courbes d'enregistrement des variations de volume en fonction du temps. En supposant valable la proportionnalité entre les variations de volume et la conversion, nous avons pu déterminer, à divers temps t , les conversions correspondantes. Parallèlement, une série de polymérisations en tube était faite. On a pu donc calculer les conversions réellement obtenues à ces mêmes temps t .

Tableau XXII

$$T = 50^{\circ} \text{ C} \quad [C]_{\text{cata}} = 10 \text{ mA/l} \quad [C]_{\text{po}} = 1 \text{ M/l}$$

Catalyseur n-butylique monomère chimique

t_{mn}	35	50	75	125	170	270	315	360
C % tr.	5,75	13,5	22,2	43,5	55	78	85	95
C % calc.	8	13,5	23	41	53	75,5	83,5	92

La courbe, tracée d'après ces résultats, est une droite jusqu'à 96-98 % de conversion. On peut donc admettre la validité de la proportionnalité entre la variation de volume et la conversion (fig. 4).

Dans ce chapitre, seuls les catalyseurs monomères chimiques n-butylique et secondaire butylique ainsi que le catalyseur dimère chimique n-butylique ont été étudiés.

3.32. Description de la réaction de polymérisation

Les essais sont faits dans les conditions suivantes :

Concentration en monomère : 1 M/l

Solvant : heptane

T : 50° C.

3.321. Cas des catalyseurs n-butylique monomère chimique et dimère chimique

L'étude du graphique $C \% = f(t)$ conduit à l'analyse suivante (fig. 5) :

- Dans un premier temps correspondant, au maximum, aux dix premiers

pourcents de conversion (en moyenne 7 à 8 %), la vitesse augmente sans prendre une allure exponentielle.

- Dans un deuxième temps qui va jusqu'à conversion totale, la courbe $C \% = f(t)$ prend une allure exponentielle.

- En portant le logarithme du monomère résiduel $\log \frac{[M]}{[M_0]}$ en fonction du temps, on peut retrouver ces stades successifs (fig. 6).

- Le premier temps est une courbe difficile à définir, d'autant plus que ce phénomène est relativement rapide.

- Le deuxième temps est une droite caractéristique. On peut interpréter ceci en disant que la réaction obéit, dans cette partie, à un premier ordre courant en monomère.

Le premier stade qu'on peut assimiler à une période d'initiation a été déjà signalé dans des cinétiques de polymérisation par Booth, Higginson et Powell (11) ainsi que dans un brevet de l'Union Carbide (37). Les premiers l'ont observée lors de l'étude cinétique de la polymérisation de l'époxypropane par le diéthyl zinc en présence d'eau.

Ils observent également cette courbe jusqu'à 10 % de conversion. Ensuite la réaction obéit à un premier ordre en monomère courant. Ils pensent à la formation d'un complexe tétramérique probablement cyclique, étape d'initiation de la polymérisation.

Le brevet en fait mention lors de la polymérisation d'époxydes par des alcoolates de métaux divalents (Mg, Ca et Zn).

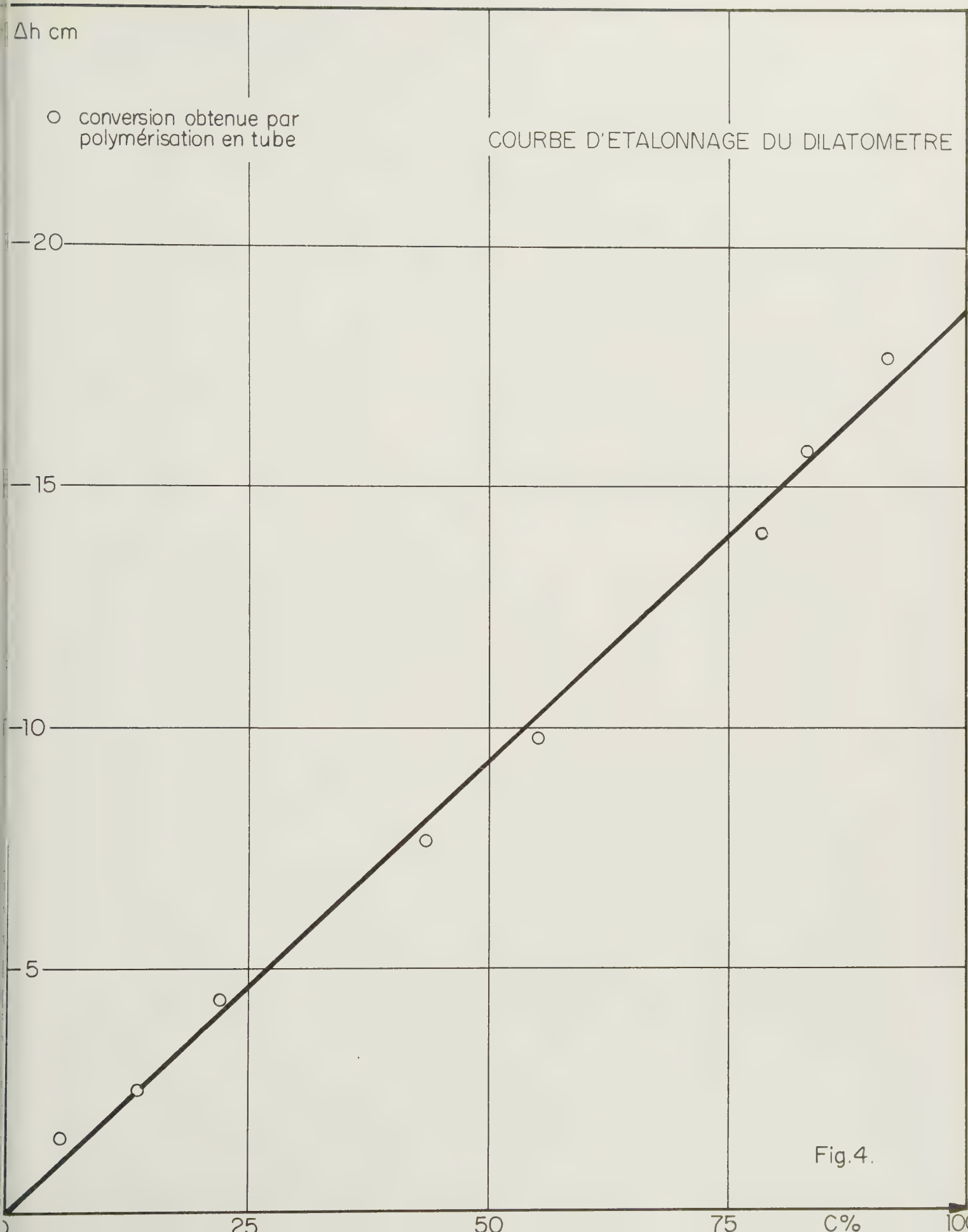
3.222. Cas des catalyseurs sec. butylique et iso propylique monomères chimiques

La courbe $C \% = f(t)$ prend une allure exponentielle d'un bout à l'autre de la réaction (fig. 7). Ce résultat est confirmé par l'obtention d'une droite $\log \frac{[M]}{[M_0]} = f(t)$ (fig. 8). La réaction obéit donc à un premier ordre en monomère courant.

3.33. Ordre en monomère initial et courant

Une série d'essais dilatométriques a été effectuée dans les conditions suivantes :

- Solvant : heptane
- Température : 50° C
- Concentration en catalyseur n-butylique monomère chimique : 40 mA/l.



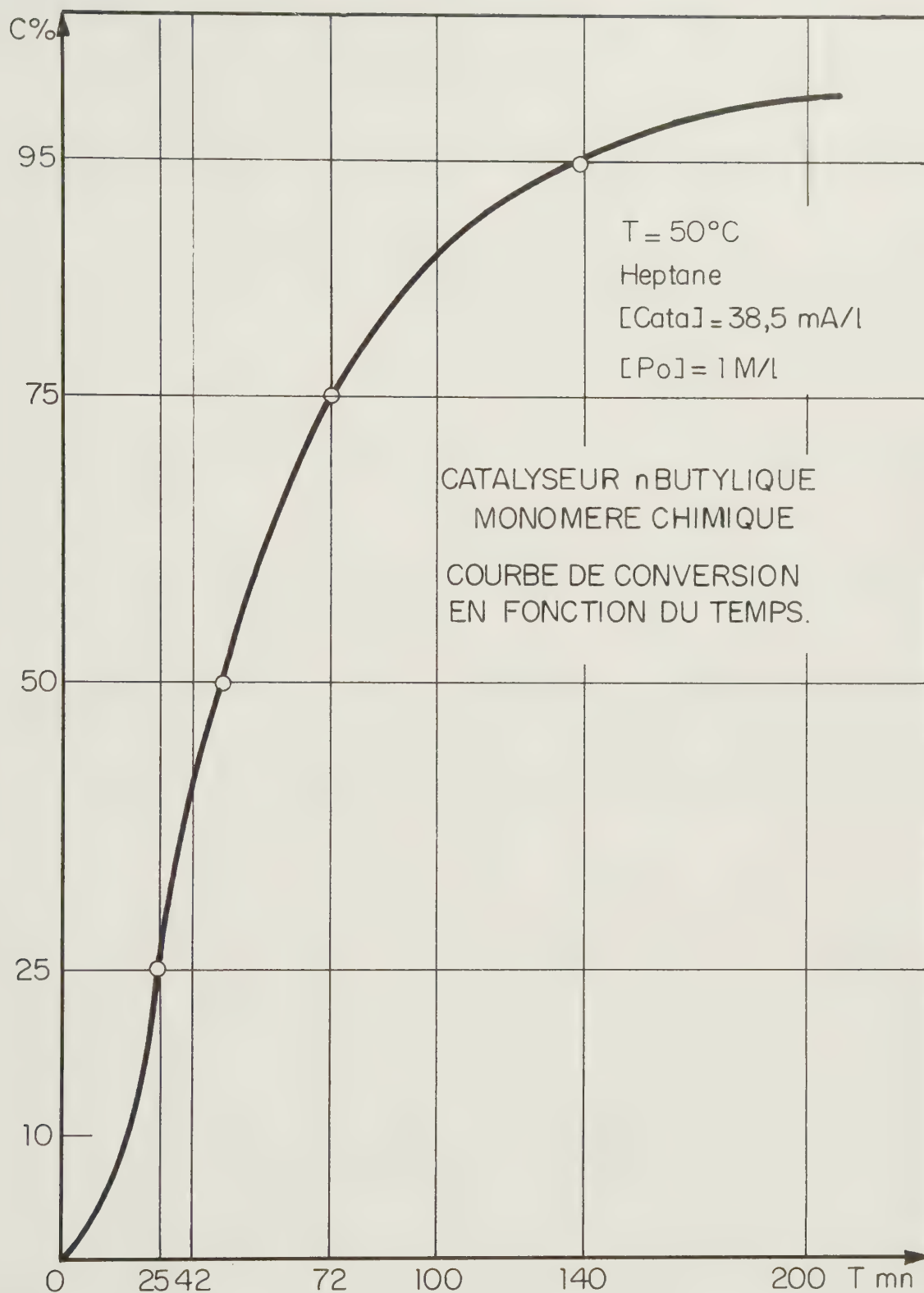


Fig.5.

Pour la concentration en monomère initial, les valeurs retenues sont : 0,25 M/l, 0,50 M/l, 1 M/l, 1,5 M/l.

Les représentations graphiques précédemment citées sont reprises pour cet ensemble d'essais.

On obtient toujours le même profil de courbe $C \% = f(t)$ et les représentations graphiques $\log \frac{[M]}{[M_o]}$ en fonction du temps sont droites dans le deuxième stade de la réaction. Elles confirment donc l'ordre 1 en monomère courant.

En outre, ces représentations sont pratiquement superposables, ce qui implique qu'il y a lieu d'attribuer à la réaction un ordre 0 en monomère initial (fig. 9).

Un essai fait, avec comme concentration en monomère initial 2 M/l, a donné des résultats divergents, résultats que l'on peut attribuer à l'augmentation de la polarité du milieu.

La constante de vitesse du premier ordre a été obtenue à partir de la pente des droites $\log \frac{[M]}{[M_o]}$ en fonction du temps d'après les équations générales qui régissent une cinétique du premier ordre :

$$- \frac{dM}{dt} = k_1 M$$

soit :

$$M = M_o(e)^{-k_1 t}$$

d'où :

$$\text{Log } \frac{M}{M_o} = 2,3 \log \frac{M}{M_o} = -k_1 t$$

d'où :

$$k_1 = 2,3 \frac{(\log \frac{M_2}{M_o} - \log \frac{M_1}{M_o})}{t_1 - t_2}$$

(k_1) est donc exprimé en mn^{-1} .

Tableau XXIII

Valeur des constantes de vitesse
obtenues à partir de différentes concentrations
en monomère initial

Concentration initiale en M/l	t_{mn}	C %	$k \times 10^3 \text{ mn}^{-1}$
0,25	25	45	21
0,5	24	43	20,5
1	26	45	21
1,5	28	48	20,5

3.34. Ordre en catalyseur

Une série de polymérisation en tubes faite à diverses concentrations en catalyseur a montré que, en première approximation, la valeur du t_{50} était inversement proportionnelle à la concentration en catalyseur ou encore que la vitesse de réaction était proportionnelle à cette même concentration. On pouvait donc s'attendre à un ordre de 1 en catalyseur (Tableau XXIV).

Tableau XXIV

T = 50° C Solvant : heptane $[C]_{\text{po}} = 1 \text{ M/l}$

Catalyseur n-butylique monomère chimique

$[C]_{\text{cata}} \text{ mA/l}$	C %	t_{mn}	t_{50}
50	83	63	25
40	86	72	28
35	85	93	34
25	84	120	46
20	80	148	65
12	76	243	121

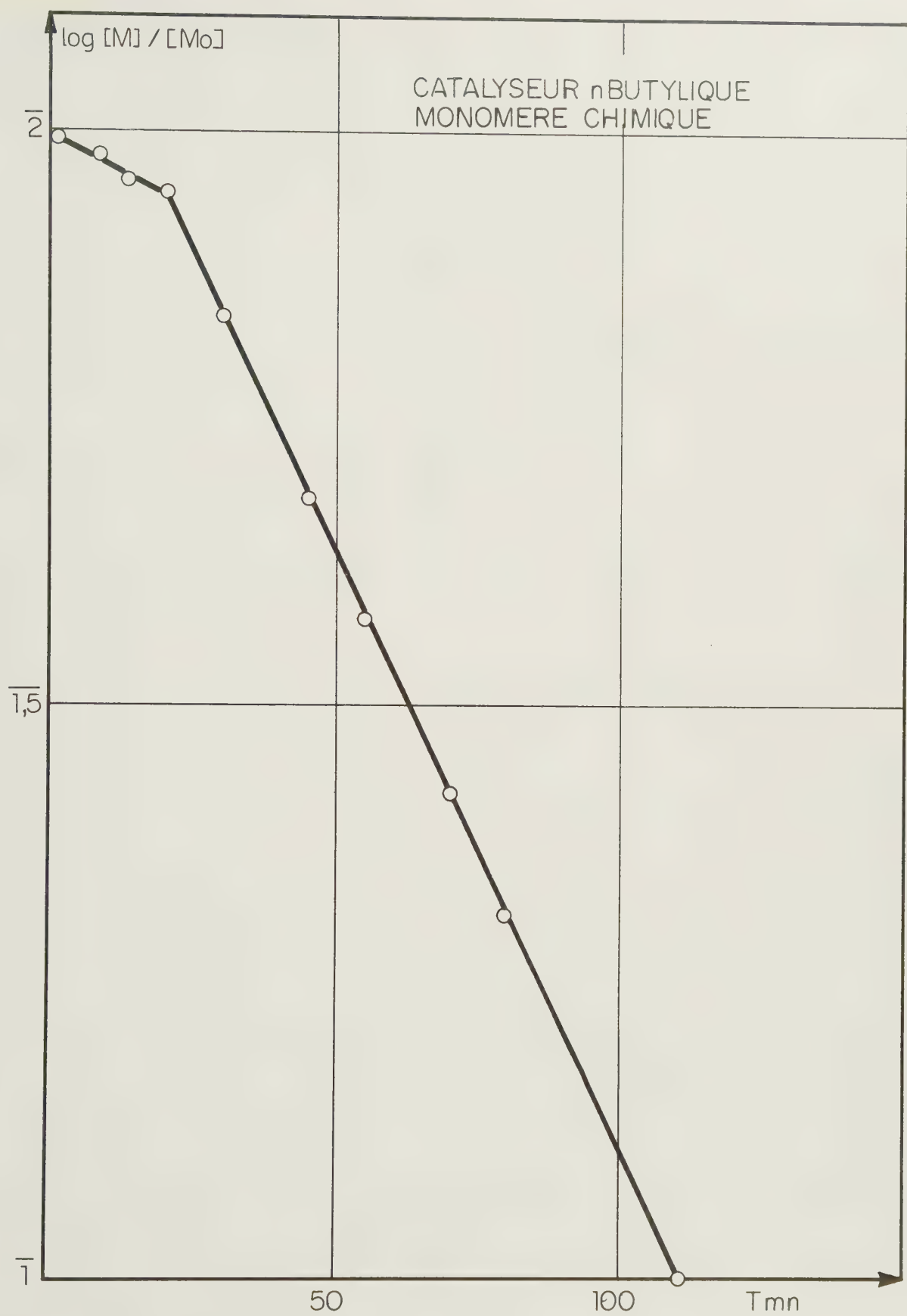


Fig. 6.

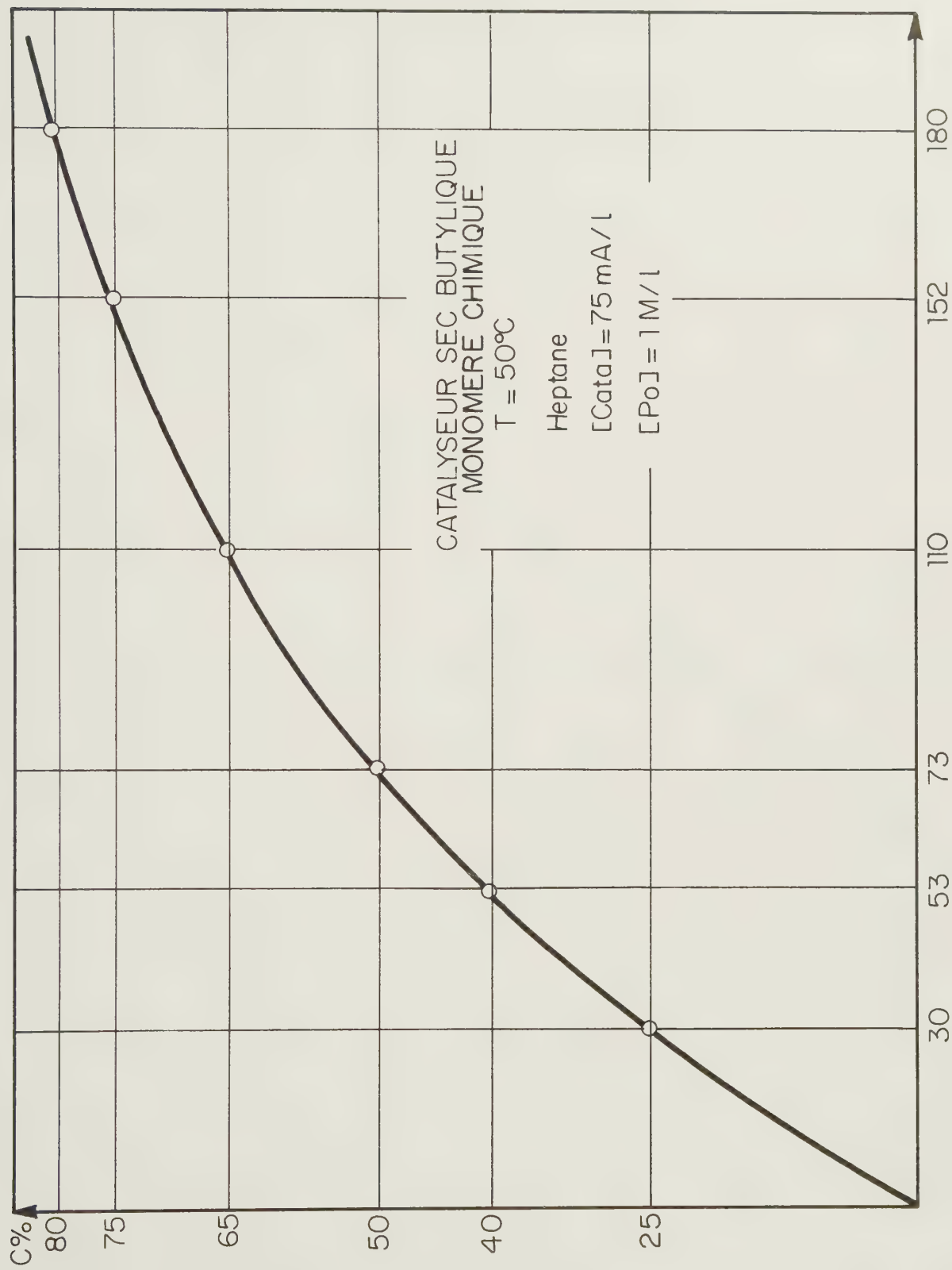


Fig. 7.

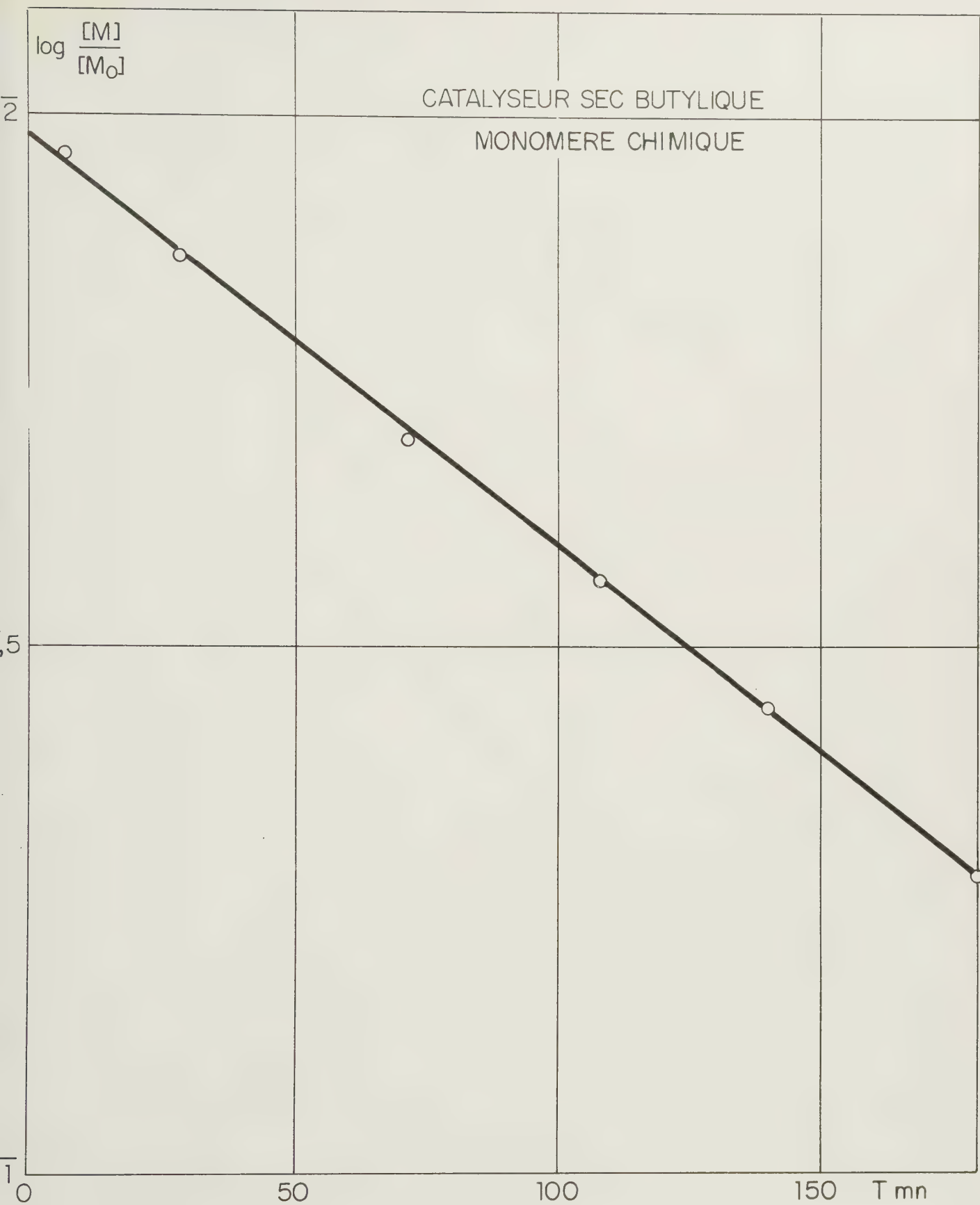


Fig. 8.

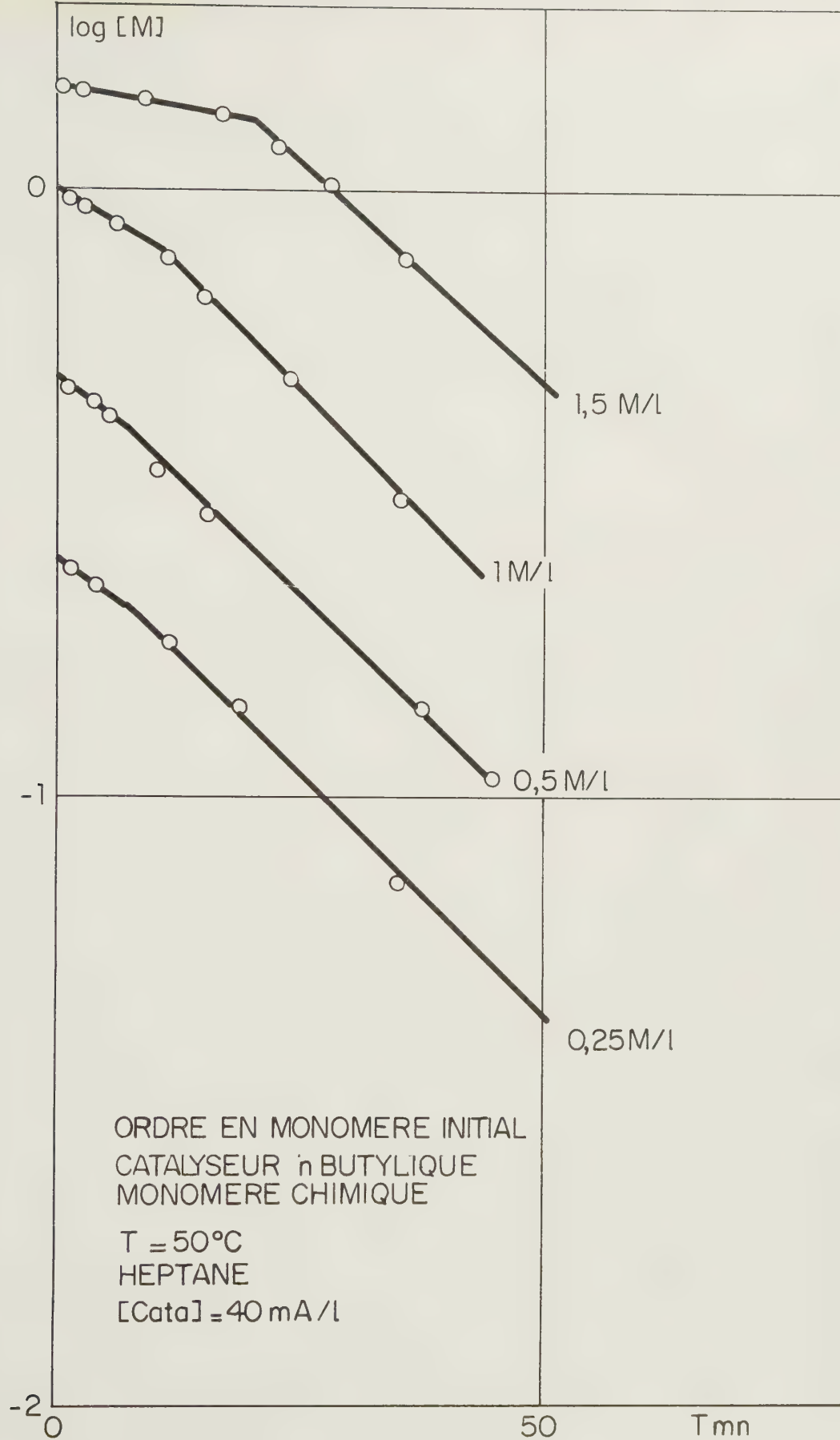


Fig. 9 .

Les résultats sont approximatifs, la dilatométrie permettant de déterminer l'ordre en catalyseur avec plus d'exactitude.

Les catalyseurs étudiés sont :

- Les monomères chimiques n-butylique et sec. butylique
- Le catalyseur dimère chimique n-butylique.

Les constantes de vitesse sont calculées à partir de la pente de la droite $\log \frac{[M]}{[M_0]} = f(t)$.

Tableau XXV

Solvant : heptane T : 50° C

[C] _{cata} mA/l	n-But monomère chimique		sec. But monomère chimique		n-But dimère chimique	
	k x 10 ³ mn ⁻¹	t ₅₀ mn	k x 10 ³ mn ⁻¹	t ₅₀ mn	k x 10 ³ mn ⁻¹	t ₅₀ mn
10	-	-	-	-	2,83	272
12	7,8	120	-	-	-	-
17	11	87	-	-	-	-
20	-	-	2,8	250	8,05	127
24	15,4	62	-	-	-	-
30	-	-	3,9	175	18,5	63,5*
38,5	23	44	-	-	-	-
40	-	-	5,2	135	16,9	62
50	29,2	31	6,1	105	33	38*
75	-	-	8,95	72	-	-

Les t₅₀ sont calculés d'après les courbes C % = f (t).

L'ordre 1 en catalyseur monomère chimique semble vérifié dans un large domaine de concentrations.

Nous avons assimilé l'ordre en catalyseur à 1 dans le cas du n-butylique dimère chimique malgré des résultats divergents (*).

On peut donc établir l'équation générale :

$$\text{Log } \frac{[M]}{[M_0]} = -k_1 t = -k_2 [Cata] t$$

En conséquence, en prenant $[Cata] \times \text{temps} = \text{cste}$, nous devons obtenir des conversions identiques.

Inversement, pour une même conversion, nous devons trouver une même valeur pour le produit $[Cata] \times \text{temps}$.

On peut, à partir des résultats du tableau XXV, établir le tableau suivant.

Tableau XXVI

Solvant : heptane T : 50° C Conversion : 50 %

[C] _{cata} en mA/l	n-But monomère chimique		sec. But monomère chimique		n-But dimère chimique	
	t ₅₀	t x [C]	t ₅₀	t x [C]	t ₅₀	t x [C]
10	-	-	-	-	272	2 720
12	120	1 440	-	-	-	-
17	87	1 475	-	-	-	-
20	-	-	250	5 000	127	2 540
24	62	1 488	-	-	-	-
30	-	-	175	5 250	63,5	1 905*
38,5	44	1 692	-	-	-	-
40	-	-	135	5 400	62	2 480
50	31	1 550	105	5 250	38	1 900*
75	-	-	72	5 300	-	-

On confirme donc l'ordre 1 en catalyseur pour les catalyseurs monomères chimiques dans un large domaine de concentration. Pour le catalyseur dimère chimique, malgré deux résultats divergents*, on peut également l'assimiler à un ordre 1.

3.35. Energie d'activation des réactions de polymérisation

Une réaction d'ordre 1 en catalyseur implique une représentation de la vitesse telle que :

$$V = k [C]$$

la constante de vitesse k étant liée à la température par l'équation d'Arrhénius :

$$k_T = k_o e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\log k_T = -\frac{E_A}{R_T} + \log k_o \quad \text{où } k_o = \text{cste}$$

$$\log k_T = -\frac{E_A}{RT} + \text{cste}$$

où :

R = constante des gaz parfaits : 1,987 cal/mole

T = température absolue

E_A = énergie d'activation en kcal mole⁻¹

On a déterminé E_A pour les catalyseurs monomères chimiques n-butylique et sec. butylique ainsi que pour le dimère chimique n-butylique (fig. 10 et 11) à partir de leurs constantes de vitesse à différentes températures.

On trace alors les droites $k_x = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Le calcul de la pente donne la valeur de E_A (Tableau XXVII).

Tableau XXVII

Solvant : heptane $[Cata] = 10 \text{ mA/l}$ $[C]_{po} = 1 \text{ M/l}$
Constantes de vitesse : $k \times 10^3 \text{ mn}^{-1}$ en fonction de T

Cata \ T° C	35	40	50	60	65	70	E _A calculée
n-But	2,14	3,67	4,57	9,3		12,9	12,7
sec. But		0,79		2,1	2,6	3,5	15,3
n-But (dimère chimique)	2,04	4,8	5,4	9,8	13,6		14

3.36. Conclusion

La polymérisation est d'ordre cinétique 1. Le nombre des centres actifs serait donc proportionnel à la concentration en catalyseur.

On a pu remarquer que suivant les cas, la polymérisation se déroulait en deux temps et cela exclusivement avec les catalyseurs n-butyliques. En effet, ce phénomène disparaît avec l'emploi de catalyseurs portant des groupements alcoyloxydes secondaires.

J.P. Silly (15) observait également l'existence de cette inflexion qui durait jusqu'à 30 % de conversion. Il supposait que ce phénomène était dû à une augmentation progressive du nombre des sites catalytiques.

Nous pensons plutôt que cette période est le temps nécessaire à une initiation de la polymérisation, c'est-à-dire à la formation d'embryons de chaînes.

Cette hypothèse rejoint celle de T. Kagiya et M. Izu (39) qui admettent que ce genre de profil de courbe conversion-temps R pourrait être une cinétique de polymérisation avec initiation lente.

Nous avons donc, pour appuyer cette thèse, fait l'essai suivant :

Un catalyseur n-butylique est mis en réaction avec 10 % de la quantité de monomère prévue. On laisse à 50° pendant un temps légèrement supérieur à celui indispensable pour obtenir 10 % de conversion dans des conditions standards, c'est-à-dire conversion totale dans ce cas précis.

On ajoute alors les 90 % de monomère restant puis on enregistre la courbe conversion-temps.

La période initiale n'existe plus, la courbe conversion-temps présente une allure exponentielle de bout en bout.

Cela impliquerait, comme il a déjà été soupçonné, une part active du groupement alcoyloxyde dans le mécanisme de polymérisation puisque cette initiation existe ou n'existe pas suivant la nature du groupe.

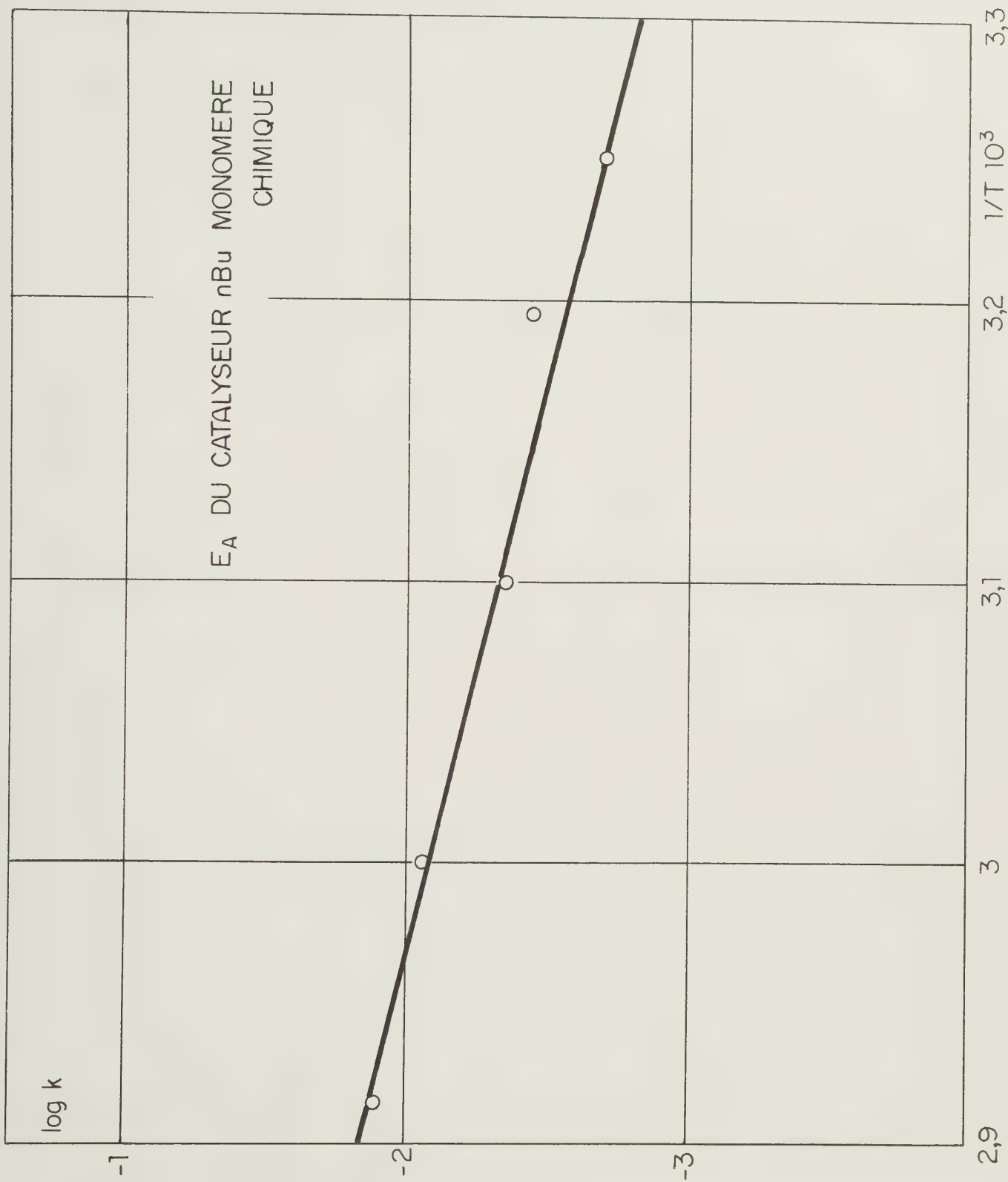


Fig. 10.

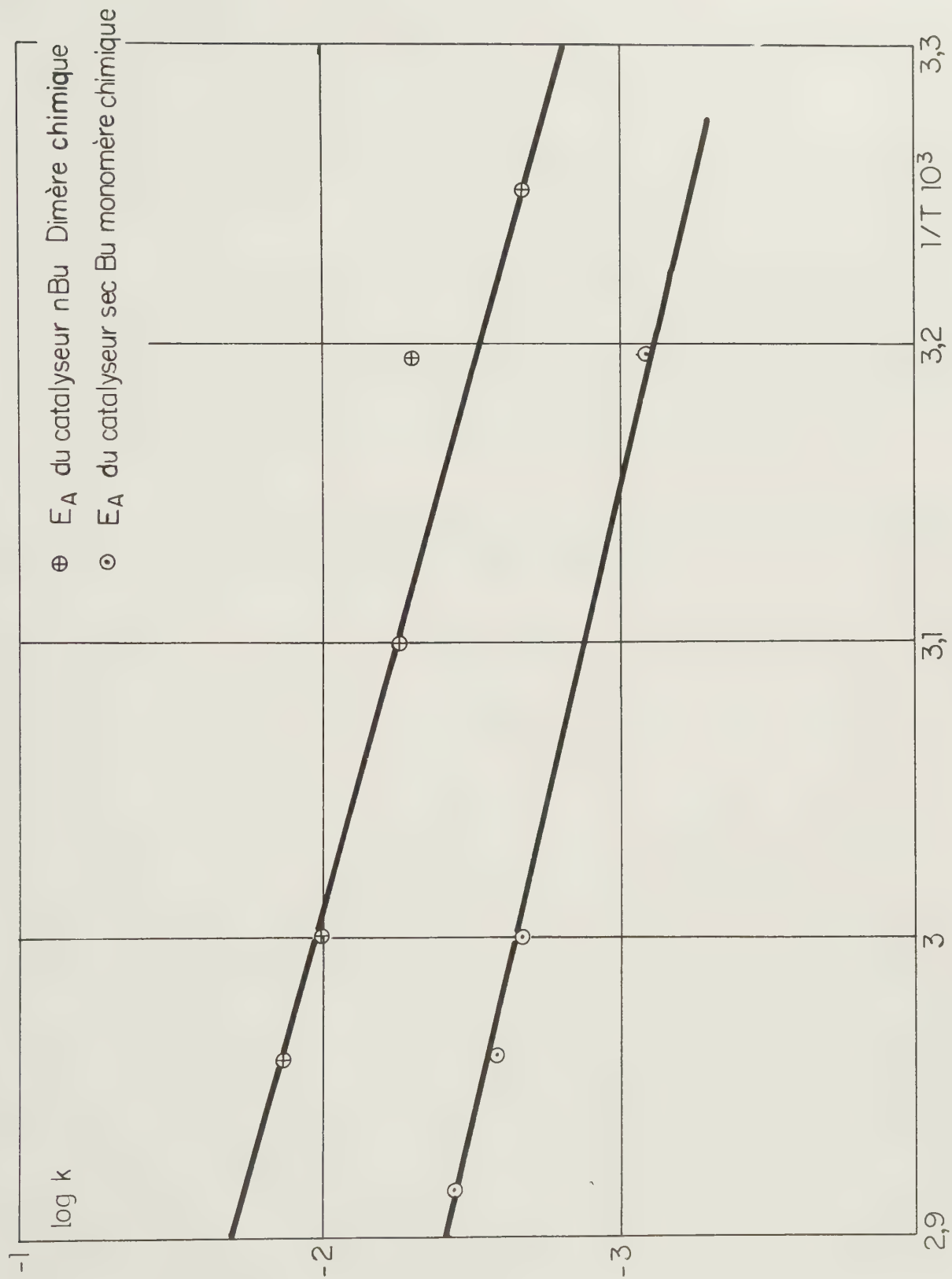


Fig. 11.

Le rôle de la nature du groupement alcoyloxyde peut revêtir un autre aspect qui est celui joué dans l'activité catalytique des différentes espèces.

Nous avons eu, en effet, l'occasion de remarquer à plusieurs reprises que les espèces catalytiques ont, en particulier, des valeurs de constantes de vitesse très différentes, pour une même concentration initiale en catalyseur. Cette variation d'activité peut avoir une cause purement stérique, l'approche des molécules d'époxypropane étant plus ou moins facilitée suivant que le groupe alcoyloxyde est linéaire (groupe n. But.) ou ramifié (groupe sec. But. et iso-Propyl).

Enfin les valeurs peu élevées des énergies d'activation donneraient à penser que le mécanisme de polymérisation se ferait sans bouleversements de structure très importants.

4. ELEMENTS DE MECANISME

Nous avons montré que les catalyseurs étaient associés en solution hydrocarbonée.

Ces structures associées sont-elles celles qui initient la polymérisation de l'époxypropane, ou, au contraire, y-a-t-il évolution de l'association au début ou en cours de réaction

La cryométrie a permis de répondre en partie à cette question.

4. 1.- ETUDE CRYOMETRIQUE THEORIQUE

Soit un catalyseur de degré d'association n . Ajoutons-y un coordinaat L dans un rapport molaire α par rapport à l'unité catalytique.

Par conséquent, si la concentration en atomes de zinc est C at/l :

- La concentration en coordinaat est α C M/l
- La concentration en catalyseur associé est $\frac{C}{n}$ M/l.

Plusieurs cas sont alors possibles :

1. Le coordinaat ne se fixe pas sur le catalyseur et joue un rôle de spectateur :

$$\Delta T = k_s \left(\frac{C}{n} + \alpha C \right) = k_s C \left(\frac{1}{n} + \alpha \right) \quad (1)$$

où k_s représente la constante cryoscopique du solvant.

Appelons p la pente de la droite $\Delta T = f(C)$.

$$p = k_s \left(\frac{1}{n} + \alpha \right)$$

d'où :

$$p/k_s = \frac{1}{n} + \alpha$$

2. La fixation complète du coordinaat sur le catalyseur ne modifie pas le degré d'association de ce dernier.

On a alors disparition du coordinaat et l'équation (1) devient :

$$\Delta T = k_s \left(\frac{C}{n} \right)$$

d'où :

$$p/k_s = \frac{1}{n}$$

3. La fixation de une mole de coordinaat ne modifie pas le degré d'association du catalyseur.

La concentration en coordinaat spectateur est donc $(\alpha - 1) C$

$$\Delta T = k_s \left[\frac{C}{n} + (\alpha - 1) C \right]$$

$$p/k_s = \frac{1}{n} + \alpha - 1$$

4. La fixation complète du coordinaat s'accompagne d'une dissociation complète du catalyseur :

$$\Delta T = k_s C$$

$$p/k_s = 1$$

5. La fixation de une mole de coordinaat s'accompagne d'une dissociation complète du catalyseur.

La concentration en coordinaat spectateur est donc $(\alpha - 1) C$

$$\Delta T = k_s [C + (\alpha - 1) C]$$

$$p/k_s = \alpha$$

6. Envisageons enfin le cas plus général d'une fixation partielle du coordinaat.

Soit μ la fraction molaire du nouveau complexe formé par fixation du coordinaat L sur le catalyseur A.

On peut écrire, à l'équilibre :



Les concentrations initiales sont :

- en catalyseur associé : $\frac{C}{n}$
- en coordinat : αC

A l'équilibre, nous avons :

$$[\text{AL}] = \mu C$$

$$[\text{An}] = \frac{C}{n} (1 - \mu)$$

$$[\text{L}] = (\alpha - \mu) C$$

d'où :

$$\begin{aligned} \Sigma C_i &= \left(\mu + \frac{1}{n} - \frac{\mu}{n} + \alpha - \mu \right) C \\ &= \left(\alpha + \frac{1}{n} - \frac{\mu}{n} \right) C \end{aligned}$$

Comme $\Delta T = k_s (\Sigma C_i)$:

$$p/k_s = \alpha + \frac{1}{n} - \frac{\mu}{n}$$

Connaissant p , k_s , α et n , on peut déterminer μ et de là, calculer la constante d'équilibre K_L exprimée en fraction molaire.

$$K_L = \frac{\left[\frac{\mu C}{\Sigma C_i} \right]^n}{\frac{\frac{C}{n} (1 - \mu)}{\Sigma C_i} \cdot \left[\frac{(\alpha - \mu) C}{\Sigma C_i} \right]^n}$$

Ce qui donne, après simplification :

$$K_L = \frac{n \cdot \mu^n \cdot p/k_s}{(1 - \mu) (\alpha - \mu)^n}$$

On voit donc que tous les cas sont envisagés. En fait, nous verrons qu'un résultat peut, dans certains cas, conduire à plusieurs interprétations.

4.2. ETUDES ET RESULTATS CRYOMETRIQUES

La cryométrie peut donc être un bon moyen d'étude des associations en solution.

Nous l'avons appliquée à nos catalyseurs d'une part, et à l'influence du monomère sur la structure des catalyseurs d'autre part.

L'emploi du toluène et de l'heptane n'a pu être, du fait des exigences de la cryométrie, conservé. Les contraintes apportées par ces conditions et le désir d'employer des solvants proches, ont fixé notre choix sur le benzène et le cyclohexane.

En outre, les faibles températures auxquelles sont effectuées les mesures conduisent à des cinétiques de polymérisation lentes, ce qui a permis de faire, dans des temps raisonnables, des mesures où l'on n'observe que l'étape initiale de coordination du monomère sur le catalyseur, et éviter ainsi des débuts de formations de chaîne qui ne pourraient donner que des résultats perturbés par des réactions non contrôlables en cryométrie.

Les valeurs des constantes cryoscopiques utilisées sont :

pour le benzène, $k_s = 5,6$

et pour le cyclohexane, $k_s = 26,4$.

Cette dernière valeur est très intéressante et pratique, car elle permet l'emploi de solutions à faibles concentrations en catalyseur ou monomère, fait très appréciable dans une étude de l'action du monomère sur le catalyseur.

Outre l'époxypropane, le tétrahydrofuranne (THF) a aussi été pris comme coordinaat. Par son caractère donneur d'électrons plus affirmé (46, 47), il a permis dans certains cas d'obtenir des résultats non accessibles avec l'époxypropane.

Les points suivants ont été étudiés au cours de cette étude :

- Détermination du degré d'association des catalyseurs en solution, en l'absence de tout coordinaat.

- Variation et évolution de ce même degré d'association en présence de coordinats (THF ou PO).
- Influence du benzène sur l'association des catalyseurs.

Ce dernier point découle de certains résultats inattendus obtenus au cours de cette exploration.

Les catalyseurs plus particulièrement étudiés sont :

Les catalyseurs, monomères chimiques, n. butylique et sec butylique
Le catalyseur, dimère chimique, n. butylique.

4.21. Degré d'association des catalyseurs en solution

L'étude du paragraphe 2.52 a été étendue au cyclohexane.

La détermination du degré d'association moyen $\bar{n}$ se fait à partir de la droite $\Delta T = f(C)$.

Tableau XXVIII

Catalyseur	$\bar{n}$ dans le benzène	$\bar{n}$ dans le cyclohexane
n Butylique	4	4
sec Butylique	4	4
n Butylique dimère chimique	2	2

Les résultats concordent donc bien quelque soit le solvant.

On peut généraliser ces résultats en supposant que ces degrés d'association sont ceux existants dans l'heptane ou le toluène et que ces formes associées sont celles présentes dans la solution au temps zéro de la polymérisation.

Nous devons signaler un résultat surprenant obtenu avec le catalyseur monomère chimique n-Butylique en solution dans le cyclohexane :

- En solution fraîchement préparée, ce catalyseur présente un degré d'association 4.

- Dans cette même solution, après 3 jours, le catalyseur s'est pratiquement dissocié, son degré d'association étant égal à 1,15 (fig. 13).

Ce phénomène, vérifié plusieurs fois, se passe surtout avec des solutions de faibles concentrations en catalyseur. On peut supposer que les édifices tétramériques n'ont pas une rigidité suffisante pour se maintenir en existence prolongée, l'hypothèse d'une hydrolyse semblant exclue par la reproductibilité du phénomène.

4.22. Comportement des catalyseurs en présence de coordinats

Les expériences sont faites dans le benzène et le cyclohexane.

Tableau XXIX

Solvant : benzène

Valeurs de p/k en fonction du rapport molaire $\alpha = \frac{\text{coordinat}}{\text{catalyseur}}$

Coordinat : THF et PO

α catalyseur	PO				THF		
	1	2	3	4	1	2	3
n Butylique	1, 25	2, 25	3, 30	4, 30	1, 60	2, 45	4, 5
sec Butylique			4, 30		2, 00	3, 00	
n Butylique dimère chimique		2, 50					

Il ne semble donc pas qu'il y ait évolution du degré d'association moyen en présence de PO.

Prenons par exemple $\alpha = 2$ pour le catalyseur n Butylique monomère chimique $p/k = 2, 25 = 2 + 0, 5$.

Nous tombons dans le cas du 1. du paragraphe 4.1, le coordinat restant spectateur vis-à-vis du catalyseur qui reste associé. Cette conclusion peut aussi bien s'appliquer pour $\alpha = 1, 3$ et 4 et pour les deux autres catalyseurs, l'espèce dimère chimique n Butylique restant sous forme de dimère associé.

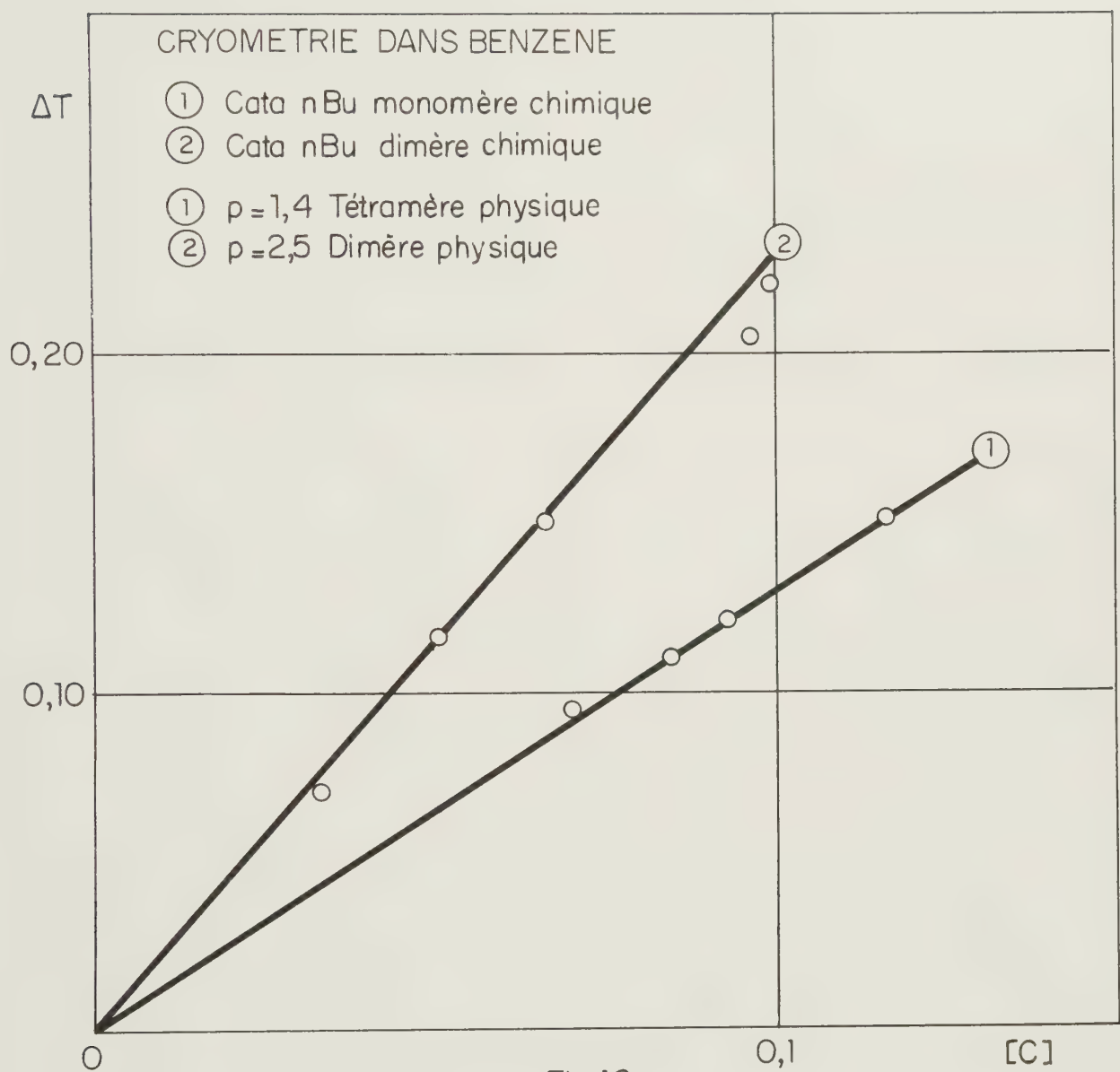


Fig.12.

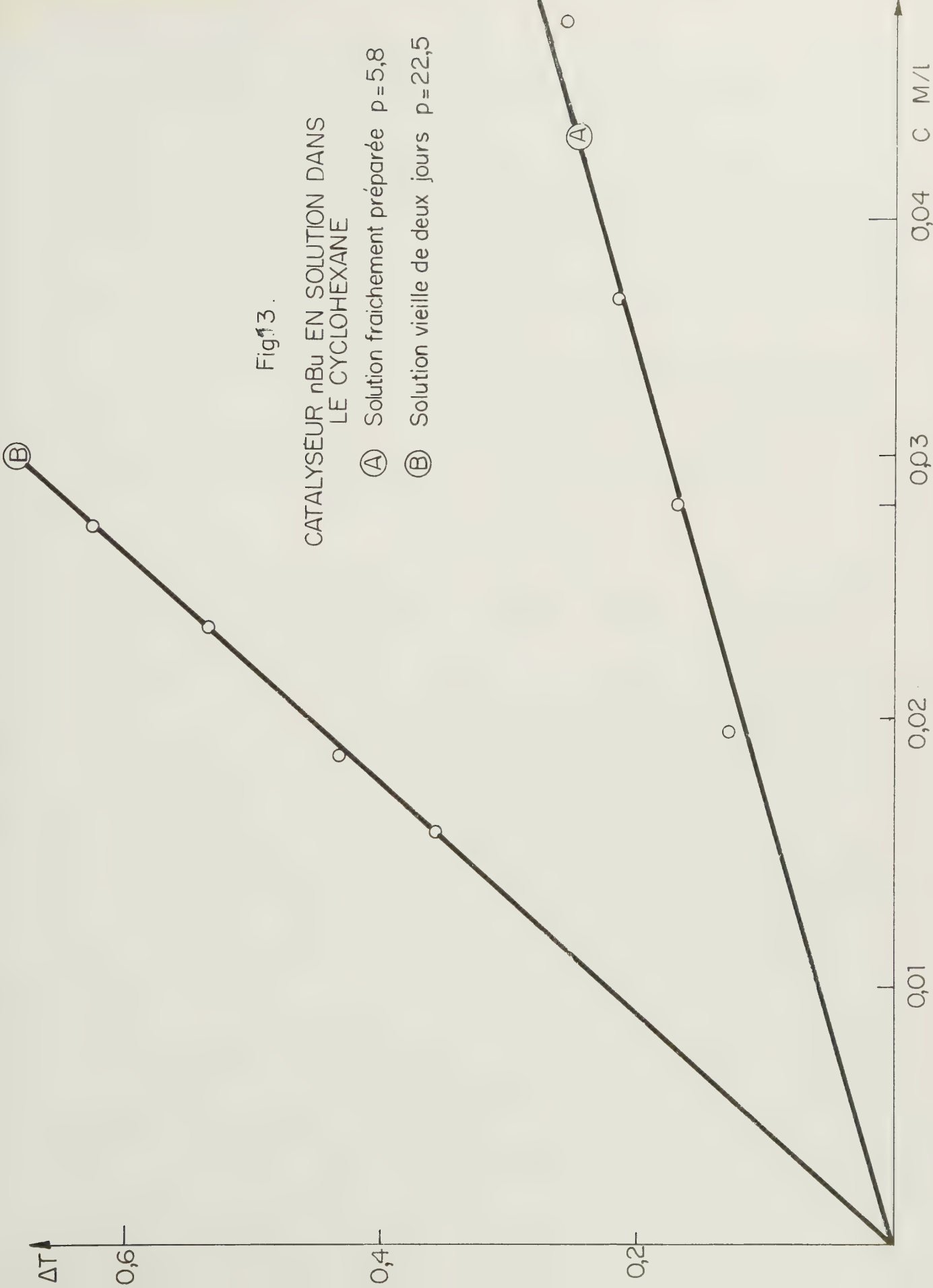


Fig 13 .

CATALYSEUR nBu EN SOLUTION DANS
LE CYCLOHEXANE

- (A) Solution fraîchement préparée $p = 5,8$
- (B) Solution vieille de deux jours $p = 22,5$

En présence de THF, par contre, l'évolution est sensible sans être spectaculaire.

- Cas du catalyseur n Butylique :

Il semblerait que le catalyseur soit devenu dimère associé sans être coordonné au THF. En effet, les valeurs de p/k peuvent se décomposer de la façon suivante :

$$p/k = \alpha + 0,5 \quad 0,5 \Rightarrow \bar{n} = 2$$

- Cas du catalyseur sec Butylique :

Les valeurs de p/k peuvent se décomposer de la façon suivante :

$$p/k = \alpha + 1 \quad 1 \Rightarrow \bar{n} = 1$$

Il semblerait donc que la dissociation est complète, mais que le THF ne soit pas coordonné.

Tableau XXX

Solvant : cyclohexane

Valeurs de p/k en fonction du rapport molaire $\alpha = \frac{\text{coordinat}}{\text{catalyseur}}$
 Coordinat : THF et PO.

α catalyseur	PO				THF		
	2	3	4	5	1	2	4
n Butylique		2, 5		4	1	1, 5	3
sec Butylique	1, 1		3			1	

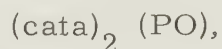
L'évolution semble plus importante et significative que dans le benzène.

- Cas du catalyseur n Butylique :

Avec le PO :

$$\text{pour } \alpha = 3 \quad p/k = 2,5$$

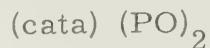
On peut supposer avoir une formule brute d'association



il reste en effet 2 PO spectateurs

$$\text{pour } \alpha = 5 \quad p/k = 4.$$

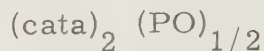
La formule d'association peut s'écrire :



Avec le THF :

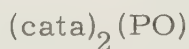
$$\text{pour } \alpha = 1 \quad p/k = 1$$

le résultat est moins tranché et peut s'interpréter au vu des résultats suivants par la formule :



$$\text{pour } \alpha = 2 \quad p/k = 1, 5$$

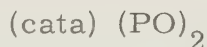
d'où la formule :



enfin,

$$\text{pour } \alpha = 4 \quad p/k = 3$$

ce qui entraîne une association :

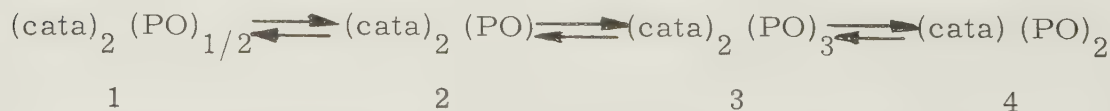


Cette forme d'association existe déjà avec le catalyseur sec Butylique en présence de PO.

On voit donc une évolution progressive assez nette du degré d'association et de la coordination des molécules de monomère sur le catalyseur.

On peut dire qu'une molécule de catalyseur peut, au maximum, se lier avec deux molécules de monomère, après s'être préalablement dissociée.

Les étapes intermédiaires peuvent être :



L'étape 3 n'a jamais pu être mise en évidence par cryoscopie, mais peut être incluse dans l'évolution de l'association comme intermédiaire logique.

Cette évolution n'étant pas visible dans le benzène et, en tout cas, la coordination entre le catalyseur et le monomère étant inexistante, nous avons cherché à savoir si le benzène pouvait jouer un rôle de coordinat compétitif empêchant ou, au moins, défavorisant l'approche du monomère.

Effectivement, sur le catalyseur, *n*-Butylique monomère chimique, tétramère en solution cyclohexanique fraîchement préparée, si nous ajoutons du benzène dans des rapports $\alpha = 4$ et 8, nous obtenons pour p/k respectivement les valeurs 3, 3 et 7, 3. La fixation d'une molécule de benzène par édifice tétramérique semble donc très probable.

La polymérisation ayant pourtant lieu dans le benzène, il faut donc supposer qu'à concentration élevée d'époxypropane, il y a dissociation et coordination du catalyseur avec l'époxypropane.

En conclusion, il ne semble pas y avoir de coordination, visible en cryométrie, entre l'époxypropane et le catalyseur sous forme tétramérique.

Le monomère ne se coordine que sur un catalyseur dimère ou monomère physique. On peut alors penser que la polymérisation démarre, au plus tôt à ce stade.

Cette dissociation semble plus importante avec le catalyseur sec Butylique qu'avec l'espèce *n* Butylique et peut expliquer l'inflexion observée sur la courbe $C = f(t)$ avec ce dernier.

Il faut cependant distinguer cette facilité de dissociation du catalyseur d'avec la vitesse propre de polymérisation qui est également fonction de la nature du groupement alcoyloxyde.

La cryométrie a donc fourni d'intéressants résultats. Il faut pourtant attirer l'attention sur certaines difficultés inhérentes à ce type de travail :

- En particulier, la précision des mesures est limitée par le matériel mis en œuvre et les difficultés de manipulation à l'abri de l'air. On peut estimer une erreur relative de $\pm 0,05$ sur le rapport p/k .

- L'obtention de certains résultats qui peuvent prêter à plusieurs interprétations. Ceci explique le nombre relativement restreint des résultats présentés ici.

- Des phénomènes d'échange, en particulier, qui de par leur fréquence, peuvent ne pas être décelés.

- Les valeurs de α relativement faibles par rapport à celle employée en polymérisation ($\alpha = 60$).

4.3. PROPOSITION DE MECANISME DE POLYMERISATION DE L'EPOXYPROPANE

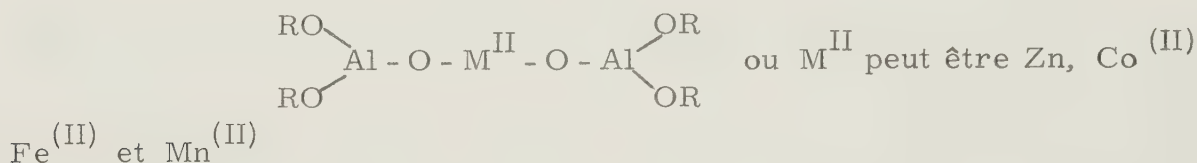
En nous appuyant sur les résultats obtenus précédemment, nous allons essayer d'approcher ce mécanisme.

La cryométrie donne à penser qu'il se formerait au départ un complexe de composition générale :



Dans une molécule de catalyseur, il y a trois atomes métalliques susceptibles de coordonner ces deux molécules de catalyseur.

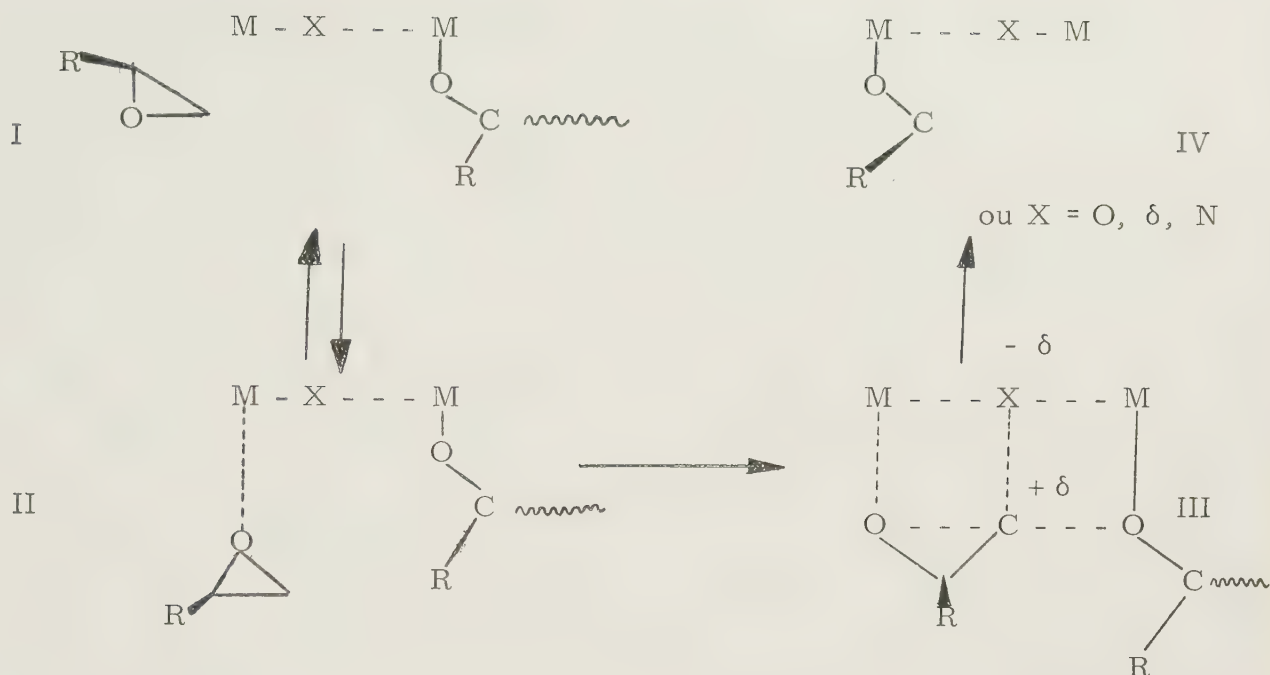
En nous référant à des travaux de M. Osgan et Ph. Teyssié (18), nous remarquons que dans un catalyseur de structure :



les espèces correspondantes présentent une activité catalytique identique, ce qui semblerait minimiser le rôle du métal central qui servirait essentiellement de lien. Nous voyons qu'il existe en tout cas quatre positions de coordination vacantes pour accepter les deux molécules de monomère.

Le mécanisme que nous proposons est basé sur l'hypothèse d'une polymérisation par coordination en accord avec Vandenberg E. J. (44), et C. C. Price (45), qui montrent la nécessité d'espèces polynucléaires, semblables à celles proposées dans ce travail, pour avoir un tel type de mécanisme.

N. Kohler, M. Osgan et Ph. Teyssié (29), ont proposé un mécanisme d'insertion du monomère et de propagation des chaînes du type suivant:



On voit que le mécanisme de polymérisation par coordination procède par passage itératif par un état de transition cyclique (étape III), avec des séparations de charges très faibles.

Par analogie avec ce mécanisme, deux hypothèses peuvent être alors avancées.

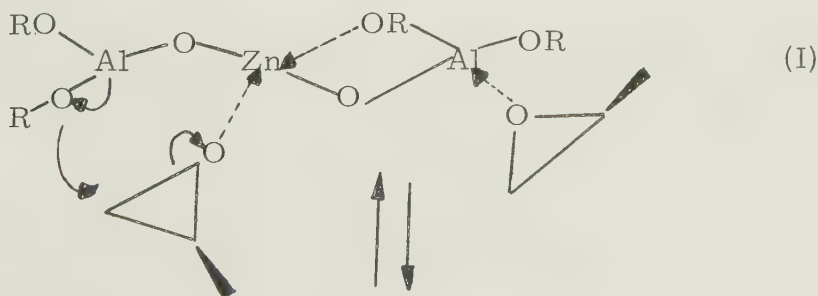
1. X étant un oxygène, les deux atomes métalliques sont différents. On suppose alors que l'insertion et la propagation se font sur l'ensemble.

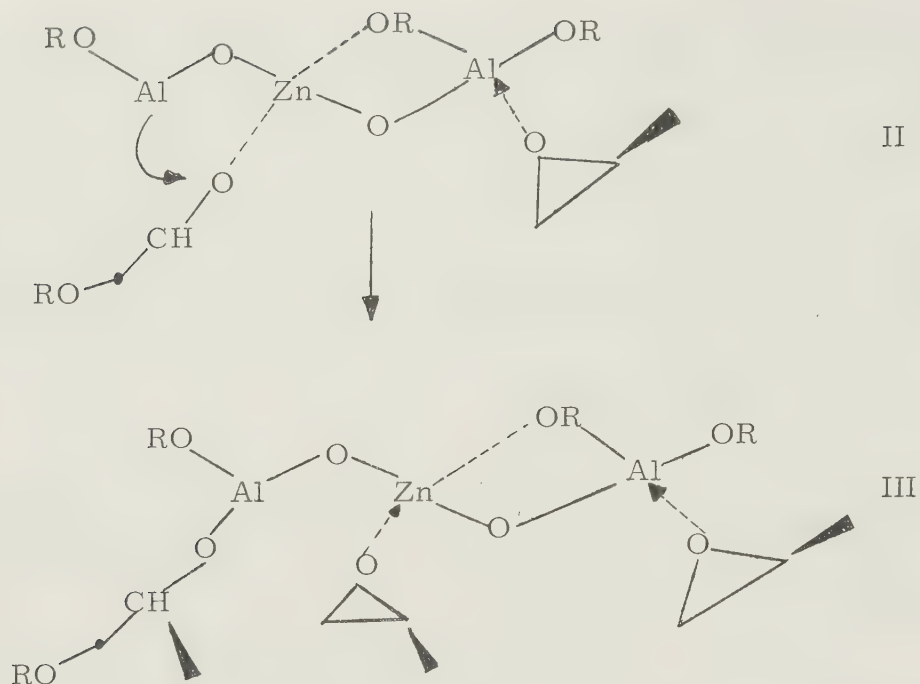


2. X étant soit un oxygène, soit l'entité $O - Zn - O$, les deux atomes métalliques sont identiques. On partira donc de :



Pour le premier cas, nous pouvons proposer le mécanisme suivant :



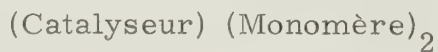


Ce mécanisme procède également par passage par un état de transition hexacyclique (étape I).

Si ce schéma présente l'avantage de la simplicité, il amène plusieurs remarques :

- Contrairement à ce qui a été dit précédemment, le métal central, c'est-à-dire l'atome de zinc joue un rôle important puisqu'il coordine la molécule d'époxypropane qui formera la chaîne polymérique.

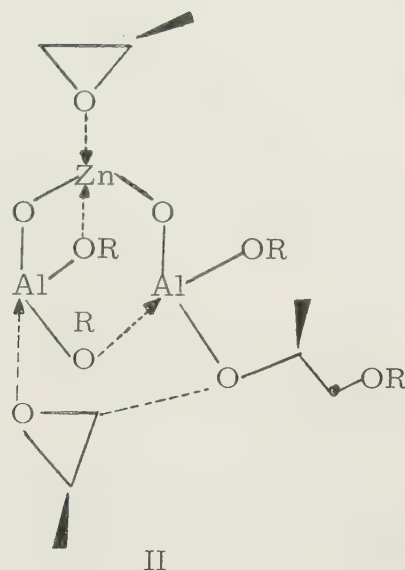
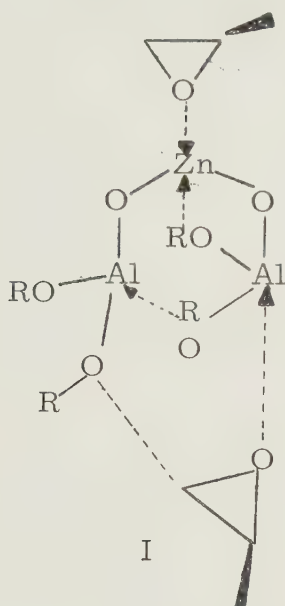
- Si les liaisons coordinatives d'un des deux atomes d'aluminium sont au nombre de quatre, donc normales, il n'en est pas de même de l'autre atome d'aluminium, ces liaisons coordinatives ne pouvant se faire qu'avec les deux atomes d'époxypropane ou par liaisons intramoléculaires, puisque nous avons pris comme hypothèse de départ un complexe du genre :



- Au cours de l'étape II le cycle d'état de transition devient un cycle rectangulaire avec séparation de charge très grande puisque nous avons d'une part transfert du groupe alkoyloxyde sur le zinc (qui se transforme en transfert d'une chaîne polymérique en croissance au cours de la polymérisation), puis à nouveau transfert sur l'atome d'aluminium.

Ce bouleversement électronique très important supposerait probablement une énergie d'activation élevée, ce qui n'est pas notre cas.

- Cas de Al - O - - - Al



Les remarques faites sur le précédent mécanisme ont été prises en considération pour l'établissement de celui-ci :

- Les liaisons coordinatives des atomes métalliques sont, à tout instant, respectées
- Le zinc n'a plus de rôle prépondérant
- Les séparations de charge sont très faibles
- Le transfert est limité à un échange de groupes alcoyloxydes (ou d'un groupe alcoyloxyde et d'une chaîne éther en croissance) au niveau des atomes d'aluminium
- Enfin, ce mécanisme a l'avantage de considérer les deux atomes d'aluminium comme équivalents et ne donne pas un rôle préférentiel à l'un ou à l'autre.

Il permet également de mieux comprendre le rôle des groupements alcoyloxydes. Dans l'étape I, l'insertion de la première molécule d'époxypropane fait intervenir un groupe OR exclusivement.

Si ce groupe OR est secondaire (secondaire butyl ou isopropyl), il intervient un effet inducteur dû au groupe méthyl qui pourrait favoriser en particulier l'interaction entre l'oxygène et l'un des carbones de la molécule d'époxypropane [le carbone primaire (38)] .

Dans l'étape II de ce même mécanisme, l'ouverture du cycle de la première molécule d'époxypropane conduit à une chaîne éther présentant

également un méthyl qui peut aussi favoriser l'interaction avec une deuxième molécule d'époxypropane. Il y a donc une continuité dans la structure du groupe porté par l'atome d'aluminium, ce qui se traduit par une courbe $C \% = f(t)$ régulière et sans inflexion.

Ce phénomène n'existe évidemment pas dans le cas d'un groupement primaire (n Butylique). La coordination et l'insertion de la première molécule d'époxypropane se font moins rapidement ; mais cette première étape franchie, nous retombons sur le cas précédent .

Ceci se traduit par une courbe $C \% = f(t)$ présentant à ses débuts une inflexion anormale que nous pouvons traduire comme une étape d'initiation lente ou d'auto-accélération.

Les différences d'activités catalytiques dépendent également de la nature de ces mêmes groupements alcoyloxydes. La cause pourrait ici en être purement stérique.

En effet, toujours d'après le second mécanisme, l'approche de nouvelles molécules d'époxypropane est plus ou moins facilitée suivant que le groupe R présente un encombrement stérique plus ou moins grand. En partant de cette hypothèse, on peut dire que cette approche se fera plus facilement et plus rapidement avec un groupe primaire donc linéaire, qu'avec un groupe secondaire donc ramifié.

5. PARTIE EXPERIMENTALE

5.1. - GENERALITES

5.11. Généralités sur les manipulations

Tous les alcoolates doubles et espèces catalytiques, préparés dans le cadre de ce travail, ainsi que la plupart des réactifs de départ sont instables et donnent des réactions incontrôlables en présence d'eau plus particulièrement. Il a donc fallu travailler à l'abri de l'air en général, en atmosphère inerte, donc adapter le matériel à ces conditions de travail.

Pour obtenir une étanchéité parfaite des différents montages nécessaires aux synthèses et préparations, les divers éléments de l'appareillage sont munis de rodages normalisés en verre Pyrex (marque Sovirel) de dimension 14/23, 19/26 ou 29/32, ces mêmes éléments étant rendus solidaires les uns des autres par la présence d'ergots métalliques et rendant l'ensemble résistant à une pression interne de quelques centaines de grammes.

Le transvasement des liquides et solutions se fait à l'aide de seringues graduées et d'aiguilles, ou de tubes capillaires en acier "inox" de faibles diamètres. Celui des solides ou des liquides très visqueux se fait à l'aide de tubes coudés en verre Pyrex.

Une fermeture étanche des appareils et appareillages peut être assurée temporairement par des bouchons de caoutchouc butyl du type "auto scellant". Ils s'adaptent parfaitement sur les rodages normalisés 14/23 femelles. Ils ont, en outre, la propriété de se laisser percer par les aiguilles de seringue et les tubes capillaires tout en gardant une étanchéité parfaite.

Caractéristiques techniques des accessoires employés :

- Les seringues graduées sont de type Multifit à éléments interchangeables. Les embouts Luer-Lock sont généralement munis de robinets inox Beckton Dickinson, démontables et facilement nettoyables, et d'une aiguille en acier hyperchrome. Les volumes pratiquement prélevables vont de 0,5 cm³ à 50 cm³ suivant le modèle de seringue.

- Les capillaires inox peuvent être munis à l'une ou/et l'autre extrémités d'embouts Luer-Lock permettant d'y fixer des robinets.

Avant prélèvement à la seringue, on purge celle-ci ainsi que l'aiguille et le robinet dans un courant d'argon. On laisse un peu d'argon emprisonné dans le corps de la seringue, on pique l'aiguille à travers le bouchon auto scellant du récipient contenant le liquide à prélever. Celui-ci emplit la seringue sous l'effet de la surpression d'argon admise dans le récipient. On ajuste ensuite le volume de solution à la valeur désirée. On pique rapidement l'aiguille à travers le bouchon auto scellant du récipient destiné à recevoir la solution. Dans le cas de volumes supérieurs à 50 cm^3 , le transvasement se fait par l'intermédiaire d'une éprouvette graduée purgée et sous atmosphère inerte.

5.12. Qualité et traitement de purification des solvants et réactifs utilisés

- Argon : de qualité U (moins de 10 p.p.m. d'eau) de chez Air Liquide en bouteille de 10 m^3 . Détendu à 300 g.

- n-heptane : marque Philipps à 99,9 % de pureté. Celui-ci est d'abord laissé pendant 12 h à l'abri de l'air avec agitation à température ambiante en présence d'hydrure de calcium finement pulvérisé. On laisse ensuite décantier l'hydrure et on transvase l'heptane dans un appareil à distiller sous atmosphère inerte. On laisse à reflux 12 h toujours sur hydrure de calcium pulvérisé. Enfin l'heptane est distillé sous argon et conservé dans un ballon purgé, sous atmosphère d'argon. On peut y mettre quelques morceaux d'hydrure de calcium pour parfaire la conservation.

- Toluène : provenance Prolabo, qualité pure.

- Benzène : provenance Merck, qualité solvant pour cryoscopie (constante cryoscopique $k_s = 5,6$).

- Cyclohexane : provenance Merck, qualité solvant pour cryoscopie (constante cryoscopique $k_s = 26,4$).

Ces trois solvants subissent un traitement et sont stockés de façon analogue à celle de l'heptane.

- Alcools : normal butylique, secondaire butylique, iso propylique (provenance Prolabo, qualité pure), méthanol et éthanol (qualité alcools absolus à 99 % de pureté). Ils subissent un traitement semblable à celui de l'heptane. Seuls le méthanol et l'éthanol ne peuvent être conservés sur hydrure de calcium, celui-ci formant à la longue les alcoolates de calcium correspondants. Pour réduire les risques de contamination par l'eau, il n'est traité que les quantités nécessaires aux réactions prévues à très court terme (15 jours au maximum).

- Chlorobenzène : après agitation pendant 12 h, à température ambiante sur hydrure de calcium, le chlorobenzène est soigneusement décanté avant d'être distillé. En effet, l'hydrure de calcium peut, à température d'ébullition du chlorobenzène, provoquer une décomposition partielle de celui-ci.

- Eproxypropane ou oxyde de propylène : provenance Naphtachimie. On chauffe 24 h à reflux sur de la potasse pastille pour détruire les peroxydes susceptibles d'exister. Puis, après décantation, on chauffe 24 h à reflux sur hydrure de calcium sous atmosphère d'argon, on distille et stocke à l'abri de la lumière sous argon et sur de l'hydrure de calcium en morceaux.

- Alcoolates d'aluminium : le tri-isopropylate d'aluminium ainsi que le tri-secondaire butylate d'aluminium sont des produits commerciaux (Flucka). Leur purification est nécessaire pour éliminer en particulier l'alcool formé par hydrolyse partielle et les insolubles. Le tri-éthoxylate d'aluminium, préparé par synthèse est également purifié avant usage.

Les purifications se font par distillation sous vide (10^{-2} mm de mercure). Leurs points d'ébullition sont proches de 200°C .

- Chlorure de zinc : provenance Merck, qualité PPA. On met la quantité désirée dans un ballon purgé. On chauffe légèrement (80°C) sous pression réduite pendant plusieurs heures. Il suffit ensuite d'ajouter la quantité d'alcool nécessaire à l'obtention d'une solution de concentration désirée.

- Eau distillée : on distille, sous argon, de l'eau permutterée. Cette eau distillée est gardée sous argon. De cette façon elle ne contient plus d'oxygène dissous et servira essentiellement aux réactions d'hydrolyse.

5.13. Conservation des réactifs liquides, solvants et solutions

Ceux-ci sont stockés dans des ballons de capacités diverses, munis d'un robinet pression, d'un bouchon auto scellant et d'une arrivée latérale d'argon. Le système permet de changer périodiquement le bouchon auto scellant tout en isolant le contenu du ballon.

Les ballons de stockage sont purgés. Cette opération de purge consiste à chauffer celui-ci vers 250° , sous vide, puis à admettre l'argon et faire alternativement le vide en renouvelant plusieurs fois l'opération.

5.2. - SYNTHESES DES CATALYSEURS

5.21. Préparation des alcoolates doubles

L'appareillage (fig. 14) se compose principalement de :

- 1 réacteur tricol de 1 l de capacité

- 1 introducteur à liquide de 500 cm³ ou ampoule à brome . .
- 1 colonne Vigreux à double enveloppe dans laquelle le vide peut être fait pour assurer l'isolement de la colonne
- 1 tête de distillation à débit réglable avec ballon récepteur
- 1 tige d'agitateur, en verre, munie d'une pale demi-cercle en téflon
- 1 moteur pneumatique pour entraîner l'agitateur.

L'étanchéité, autour de la tige d'agitateur, est assurée par un raccord "Torion" muni d'un joint de téflon. Cette étanchéité n'est pas suffisante lorsque le vide est créé à l'intérieur de l'appareil. Il faut alors supprimer ce mode d'agitation qu'on remplace par un barreau magnétique enrobé de téflon. L'étanchéité est alors assurée par un bouchon en verre rodé. Ce montage est relié à un appareil permettant l'équilibrage de la pression interne avec la pression atmosphérique. Il évite également toute rentrée d'air accidentelle dans l'appareillage.

Manipulation :

Il faut, tout d'abord, rappeler la préparation du triéthoxylate d'aluminium : l'appareillage se compose d'un tricol de deux litres, d'une ampoule à brome et d'une agitation pneumatique.

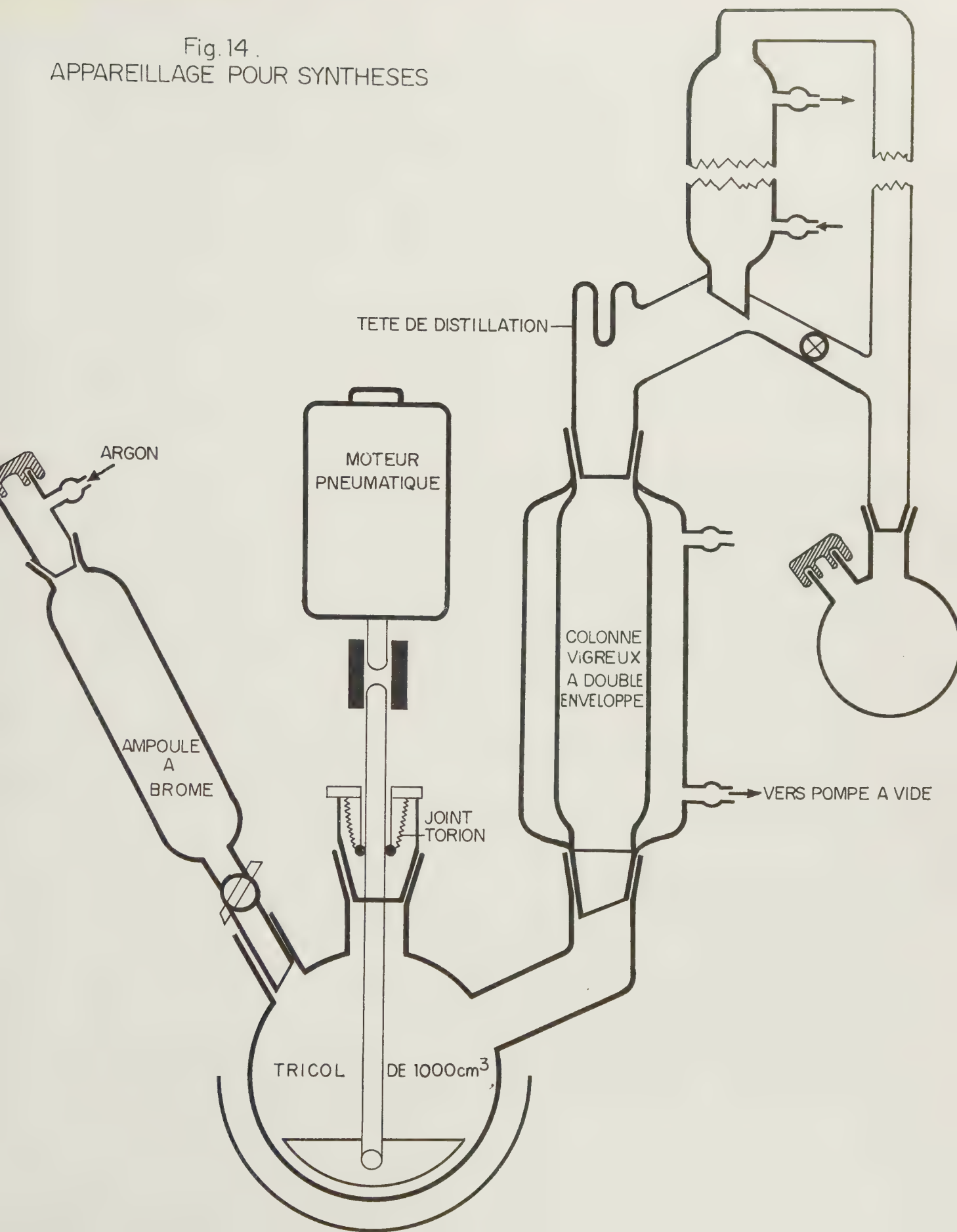
De l'aluminium en feuille est soigneusement dégraissé par lavage au toluène. On découpe la feuille en fines lanières et on introduit 27 g (1 atome) de cet aluminium dans le tricol. On recouvre complètement de xylène parfaitement anhydre et on porte au reflux. Lorsque celui-ci est établi, on additionne, très lentement, de l'alcool éthylique. Le démarrage de la réaction se traduit par un dégagement rapide et violent d'hydrogène. On additionne alors tout l'alcool (200 cm³ soit 3,2 moles) de façon à maintenir le dégagement gazeux. Le triéthoxylate d'aluminium précipite vers la fin de l'addition. On distille alors, sous pression réduite, le xylène et l'excès d'alcool puis sous pression très réduite (10⁻² mm de mercure) et vers 220°, l'alcoolate. Il faut veiller à bien calorifuger l'appareil à distiller car l'alcoolate cristallise facilement.

Celui-ci est conservé en solution xylénique à faible concentration (0,1 M/l environ) pour éviter la cristallisation.

Préparation des alcoolates doubles éthylique, isopropylique et secondaire butylique :

Environ 200 cm³ de l'alcool, correspondant au groupement alcoyloxyde de l'alcoolate à préparer, sont transvasés dans le tricol. On ajoute alors sous agitation vive, 2,3 g (100 mA) de sodium en pain. Celui-ci est, juste avant la mise en réaction, coupé en petits morceaux qu'on lave dans du

Fig.14 .
APPAREILLAGE POUR SYNTHES



toluène anhydre et qui sont séchés au moment de l'introduction dans le ballon, ceci afin d'éliminer toute trace d'huile servant à la conservation du sodium. Il peut être nécessaire de chauffer vers 50°C pour activer la réaction et garder des solutions limpides. (L'isopropylate de sodium ainsi que le secondaire butylate cristallisent à température ambiante).

Lorsque tout le sodium a réagit, on ajoute par l'intermédiaire de l'introducteur à liquide, 50 mM de chlorure de zinc en solution alcoolique de concentration voisine de 0,5 M/l.

Cette addition se fait lentement à 60°C sous agitation vigoureuse. Au fur et à mesure de l'addition, il se forme un gel ainsi que le chlorure de sodium qui précipite. L'agitation devient alors moins facile. A la fin de l'addition (durée : 2 h environ) on porte à reflux et on maintient celui-ci 24 h ainsi que l'agitation. Au fur et à mesure de la formation d'alcoolate de zinc, la solution devient plus homogène et l'agitation plus facile.

On ajoute ensuite, assez rapidement, 100 mM de trialcoolate d'aluminium en solution toluénique à 0,5 M/l environ. Le gel disparaît complètement durant l'addition. On distille, d'abord à pression atmosphérique, la plus grande partie de l'alcool en excès et du toluène, puis sous pression réduite les traces de solvant. Il reste un résidu solide pulvérulent blanc. Par addition d'heptane et, si nécessaire, par chauffage, on obtient la solubilisation de l'alcoolate double et la décantation du chlorure de sodium. La solution limpide, jaune pâle, est transvasée dans un ballon de stockage.

Préparation de l'alcoolate double normal butylique par alcoololyse :

Cette réaction consiste à remplacer un groupement alcoyloxyde déjà présent par le groupement normal butylique.

A cet effet on emploie un alcoolate double isopropylique. L'appareillage est celui utilisé précédemment.

A la fin de la préparation de l'alcoolate double isopropylique, après avoir distillé toute trace de solvant et d'alcool en excès, on ajoute environ 200 cm^3 d'alcool n-butylique. On chauffe jusqu'à distillation de l'alcool isopropylique formé. Lorsque la température en haut de colonne se stabilise, on distille avec un taux de reflux très faible, puis lorsque la température augmente, on diminue le taux de distillation. On continue à distiller jusqu'à passage de l'alcool n-butylique en excès. On distille une partie de cet alcool en excès pour bien terminer la réaction d'échange. Il est en effet très important de ne plus avoir de groupements isopropyliques présents qui pourraient modifier les propriétés du catalyseur obtenu par la suite.

5.22. Réaction d'hydrolyse des alcoolate doubles en monomères chimiques

Appareillage : il se compose essentiellement de :

- 1 ballon de 500 cm³ à deux cols
- 1 tube à reflux vertical
- 1 barreau magnétique enrobé de téflon

L'addition des solutions hydroalcooliques est assurée par une pompe à seringue qui permet un débit régulier dont la vitesse est choisie parmi une gamme étendue de valeurs. La pompe est de marque Sage, type 224 S pouvant recevoir des seringues de 10 à 50 cm³, contenance maximale. Ces seringues à embout Luer Lock peuvent recevoir des tubes capillaires munis de robinets. L'étanchéité de la seringue est assurée par une bague en néoprène fixée sur le piston. Le tube capillaire relie la seringue au ballon en traversant un bouchon auto scellant obturant l'un des cols du ballon.

Manipulation :

On met dans le ballon, par l'intermédiaire d'une seringue, 25 mM d'un alcoolate double en solution heptanique. On distille l'heptane sous pression réduite. Le résidu vitreux est alors dissout par 150 cm³ d'alcool équivalent au groupement alcoyloxyde présent sur l'alcoolate double. La solution limpide montre que la dissolution s'est passée dans des conditions idéales. On porte alors à reflux modéré, puis on additionne 100 cm³ de solution hydroalcoolique à 0,5 M/l soit 50 mM soit deux moles d'eau par mole d'alcoolate double en vertu du schéma réactionnel déjà mentionné (cf. § 2.41.) à la vitesse de 0,2 cm³/mn soit une durée d'addition de 500 mn.

On doit garder une solution limpide tout au long de l'addition. L'agitation doit être très vive pour assurer une dispersion rapide de la solution hydroalcoolique dans le milieu.

On maintient, après la fin de l'addition, deux heures à reflux ; puis on distille, sous pression réduite, l'alcool. Le résidu vitreux est alors dissout dans le chlorobenzène qu'on distille également sous pression réduite, puis définitivement mis en solution dans un solvant choisi suivant l'emploi ultérieur du produit.

Nous avons choisi des conditions opératoires similaires quelque soit la nature du groupement alcoyloxyde.

Il est très important d'avoir une réaction lente permettant la formation de liaisons intramoléculaires et évitant une hydrolyse trop brutale et incontrôlable.

Le maintien d'un reflux est également indispensable pour bien compléter la réaction.

Enfin le traitement par le chlorobenzène est essentiel. Il élimine toute trace d'alcool libre amenant des modifications profondes des propriétés catalytiques des espèces.

5.23. Réaction d'hydrolyse en dimère chimique

L'appareillage est identique à celui du § 5.22.

On place dans le ballon 25 mM de μ -oxo n-butyloxyde d'aluminium et de zinc solubilisé dans 150 cm³ d'alcool n-butylique. On porte au reflux et on additionne 25 cm³ d'une solution hydroalcoolique à 0,5 mM d'eau par centimètre cube d'alcool n-butylique, soit 12,5 mM, quantités stoéchiométriques correspondant à la réaction du § 2.1. Après addition, deux heures de reflux et traitement au chlorobenzène, le résidu vitreux final est solubilisé dans un solvant choisi suivant l'emploi ultérieur. Seul le dimère chimique n-butylique a été préparé.

5.3. - ANALYSES ET DOSAGES

Suivant l'état physique des produits, il a fallu procéder de deux façons différentes bien que les méthodes d'analyse soient toujours restées les mêmes.

Dans le cas de solutions, les prélèvements se sont faits à l'aide de seringues de petites contenances graduées par 0,1 cm³ permettant d'apprécier la demi division.

Dans le cas de poudres obtenues par lyophilisation dans le benzène, les prélèvements se font par pesée sur une balance de précision, le produit étant transvasé pour la pesée dans un petit tube purgé à l'argon.

5.31. Dosage des métaux par compléxométrie

L'échantillon prélevé par seringue ou par pesée est hydrolysé par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique 4 N dans une fiole jaugée. On complète au trait par de l'eau distillée et élimine, si besoin est, la couche organique surnageante. La solution aqueuse est prête pour l'analyse.

La méthode compléxométrique utilisée est celle décrite par Welcher (40) et Charlot (41).

On prépare à cet effet deux solutions standards :

- EDTA sel disodique en solution aqueuse à 0,05 M/l préparée à partir de solutions standards Merck à 0,1 M/l

- Une solution aqueuse de zinc étalon (Merck qualité p.p.a.), solubilisé par l'acide sulfurique 6 N à 0,05 M/l d'ions Zn^{++} . Cette solution peut être contrôlée par dosage avec la solution standard d'EDTA.

Dosage de zinc en présence d'aluminium :

On prend une partie aliquote de la solution aqueuse préparée au début du paragraphe. On fixe le pH à 10 par addition de 10 cm³ d'une solution tampon ammoniacale, et ajoute 20 cm³ de triéthanolamine diluée dans l'eau dans un rapport de volume de 1 à 3. Cette solution permet de masquer l'aluminium.

On met quelques gouttes de Noir Eriochrome T, en solution éthanolique à 10 %, qui servira d'indicateur coloré. On complète à 250 cm³ par de l'eau distillée.

On titre par la solution d'EDTA jusqu'à virage de l'indicateur coloré du rouge violacé au bleu profond.

Cette méthode de dosage est également valable pour doser le zinc en l'absence d'aluminium. L'emploi de triéthanolamine n'est alors pas nécessaire.

Dosage de l'aluminium + zinc :

On prend une partie aliquote de la solution à doser. On y ajoute une quantité connue, avec précision, de la solution complexante d'EDTA et fixe le pH à 4,5 par addition de 60 cm³ d'une solution tampon acétique. La solution est portée à ébullition puis mise à tiédir. On y ajoute alors un volume égal d'alcool éthylique et quelques gouttes de dithizone en solution acétonique à 10 %.

L'excès d'EDTA est titré par la solution de zinc étalon jusqu'à virage de l'indicateur du gris au rose.

On détermine de la même façon l'aluminium seul.

Ces dosages permettent donc de déterminer les teneurs en aluminium et en zinc des solutions d'alcoolates métalliques et des catalyseurs. Ils sont très simples et en même temps très précis.

5.32. Dosage du chlore (Charlot (41))

Il a été appliqué pour vérifier l'absence de chlore après la préparation des alcoolates doubles impliquant la formation complète de l'alcoolate de zinc.

L'échantillon est hydrolysé par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique 6 N et en ajuste par de l'eau distillée.

On prend une partie aliquote de cette solution. On y ajoute 10 cm³ d'acide polyphosphorique, 3 cm³ de nitrobenzène qui sert à agglomérer le précipité de Ag Cl se formant lors de l'addition d'un excès connu de nitrate d'argent 0,1 N, ce qui facilite la perception visuelle du changement de coloration de la solution marquant la fin du dosage, quelques gouttes d'alun de fer et d'ammonium en solution aqueuse saturée servant d'indicateur. On peut faire également un dosage à blanc. On titre par le thiocyanate de potassium 0,1 N l'excès de nitrate d'argent jusqu'à coloration jaune orangée. La présence d'ions chlorure dans une solution peut être révélée par un simple test qualitatif. L'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent à la solution aqueuse de départ provoque la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent.

5.33. Dosage des groupements alcoyloxydes

En raison de la nature différente des groupements, deux méthodes ont été mises au point :

- Un dosage volumétrique oxydo réducteur appliqué aux groupements éthoxydes et isopropoxydes
- Un dosage par chromatographie en phase gazeuse appliqué aux groupements n-butoxydes et secondaire butoxydes.

Méthode oxydo réductrice (42)

On prépare une solution A contenant : 100 g de bichromate de potassium (Cr₂ O₇ K₂), 250 cm³ d'acide sulfurique concentré.

On dilue dans une quantité suffisante d'eau pour obtenir 100 cm³ de solution.

On prend un aliquote de la solution à doser hydrolysée par de l'acide sulfurique 6 N. On dilue à 250 cm³ dans une fiole jaugée (solution B).

Les quantités de groupements alcoyloxydes doivent avoir respectivement comme ordre de grandeur :

Pour R = éthyl $\leq 1,5$ g pour 100 cm³ de solution

Pour R = iso propyl $\leq 1,5$ g pour 100 cm³ de solution.

On ajoute à 100 cm³ de la solution B, 100 cm³ de solution A. On homogénéise soigneusement les deux solutions et laisse reposer 1 heure à l'abri de la lumière.

Pendant ce temps, on prépare une solution aqueuse de sel de Mohr à environ 0,5 M/l qu'on dose exactement par une solution standard Merck à 0,1 M/l de bichromate de potassium.

Cette solution de sel de Mohr sert à doser l'excès de bichromate de potassium présent dans le mélange de solutions A + B. La fin du dosage est marquée par un changement de coloration du violet au vert foncé. On fait un dosage sur un blanc.

Chromatographie en phase gazeuse :

On emploie un chromatographe de marque Aerograph type 200, couplé avec un enregistreur potentiométrique Honeywell. On met l'échantillon en solution dans le chlorobenzène après élimination du solvant d'origine dans le cas d'une solution comme, échantillon de départ. On hydrolyse par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique 6 N en agitant vivement. On additionne alors du sulfate de sodium parfaitement anhydre. On a ainsi disparition de la phase aqueuse. La phase chlorobenzénique est filtrée dans une fiole jaugée de 100 cm³. On lave soigneusement le sulfate de sodium par du chlorobenzène que l'on joint à la solution mère jusqu'à atteindre le trait de la fiole jaugée. On doit estimer la quantité de groupements alcoyloxydes à environ 25 mM dans la prise d'essai de façon à avoir une concentration, en solution chlorobenzénique, optimale pour la sensibilité de l'appareillage employé.

On injecte d'abord dans l'appareil, 1 μ l de la solution chlorobenzénique pour une première détermination qualitative.

On mélange alors soigneusement 1 cm³ de cette même solution avec 1 cm³ d'une solution chlorobenzénique d'acétate de propyl à concentration choisie en fonction des résultats de la première injection.

On injecte 1 μ l de cette nouvelle solution. La courbe d'enregistrement est alors comparée avec celle obtenue par injection d'un mélange ROH-Acétate de propyl dans un rapport connu de concentration.

Par comparaison de hauteur des pics correspondants à l'une et à l'autre solution, on peut déterminer le rapport des concentrations R-OH-Acétate de propyl de la première solution et, de là, la quantité de ROH présent dans les 100 cm^3 de solution chloroformique de départ.

La précision obtenue par cette méthode est moins grande que par dosage oxydo réducteur.

L'erreur provient, en particulier, du fait que nous considérons les hauteurs de pics de chromatographie au lieu d'en considérer les surfaces. Cette méthode de dosage s'est pourtant montrée très satisfaisante dans ces cas particuliers.

Exploitation des résultats obtenus en analyse :

Les conclusions qui ont pu être tirées de ces analyses sont différentes suivant que nous avons opéré sur une solution ou sur le produit lui-même isolé par lyophilisation.

On a pu vérifier par analyse des poudres que nos espèces correspondaient bien aux formules brutes envisagées (cf. tableau III du § 2.51.). Mais cette façon de procéder n'a été qu'exceptionnelle devant les difficultés rencontrées pour manipuler ces produits solides. Nous avons pu ainsi analyser les métaux et les groupements alcoyloxydés.

Par contre, les analyses à partir de solutions ont été couramment employées tout au long des manipulations. Elles nous ont permis de vérifier la valeur des rapports de concentrations Al/Zn et OR/Al et d'avoir une qualité suivie d'une même espèce de catalyseur. Ainsi le fait de garder nos catalyseurs en solutions hydrophobes ont, outre la facilité de manipulation, évité la dégradation de ceux-ci.

5.34. Cryoscopie

Les solvants employés pour ces mesures sont tous de qualité solvants pour cryoscopie. Ils ont subi un traitement de purification semblables à leurs homologues de qualité différente.

Les conditions de travail exigées dans les autres manipulations sont également nécessaires ici. Nous avons été conduits à concevoir un appareil

de mesures cryoscopiques (fig. 16) permettant d'une part d'être purgé par chauffage à température élevée, d'autre part de travailler en atmosphère inerte.

Cet appareil se compose de deux parties reliées entre elles par un rodage normalisé :

- La partie supérieure comporte un passage pour le thermomètre et un tube de verre fermé à son extrémité supérieure. A l'intérieur de ce tube peut se déplacer une tige surmontée d'un cylindre de fer doux. Une petite plaque de téflon est fixée à l'extrémité inférieure de cette tige de verre.

On envoie dans une bobine électrique, entourant l'extrémité supérieure du tube de verre, des impulsions électriques à intervalles réguliers dont la fréquence peut être réglée à l'aide d'un "Timer". La tige de verre est alors soumise à un mouvement vertical et régulier de va et vient et permet l'agitation des solutions.

- La partie inférieure comprend une cellule cylindrique recevant les solutions. Elle a un volume pratique allant de 15 à 30 cm³ ce qui permet plusieurs dilutions de la solution d'origine faites en ajoutant du solvant à travers un bouchon "auto scellant" fixé sur une tubulure latérale. On peut, en outre, mettre une double enveloppe pour mieux répartir les échanges de chaleur à l'intérieur de la cellule. L'appareil ainsi conçu est parfaitement étanche. Le système de refroidissement est un bain de glace fondante qui donne un abaissement de température de l'ordre de 0,3°C par minute.

Manipulation :

La validité des mesures cryoscopiques à l'aide de cet appareil a été vérifiée à partir d'un corps pur de masse moléculaire bien définie : le méthylène bis diphényl phosphine.

On a ainsi déterminé la masse moléculaire (384,3 trouvée pour 384,4 théorique). La droite $T = f(c)$ nous donne $k = 5,4$ trouvé (pour 5,6 théorique) (fig. 17).

La détermination des masses moléculaires des catalyseurs a été faite dans le benzène. Celle du degré d'association dans le benzène et le cyclohexane.

Les valeurs des constantes cryoscopiques sont :

Pour le benzène : $k_s = 5,6$

Pour le cyclohexane : $k_s = 26,4$

CRYOMETRE

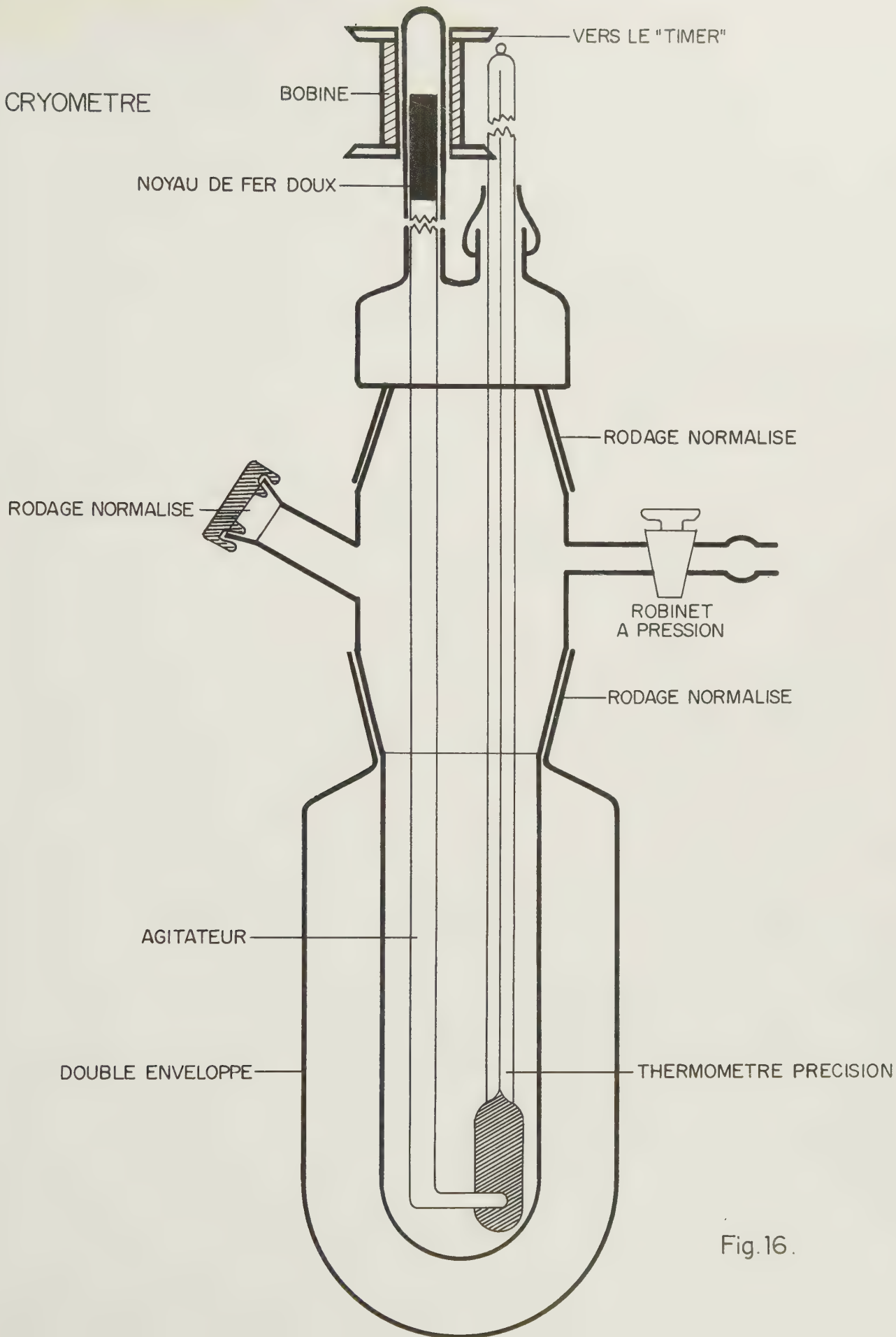


Fig.16.

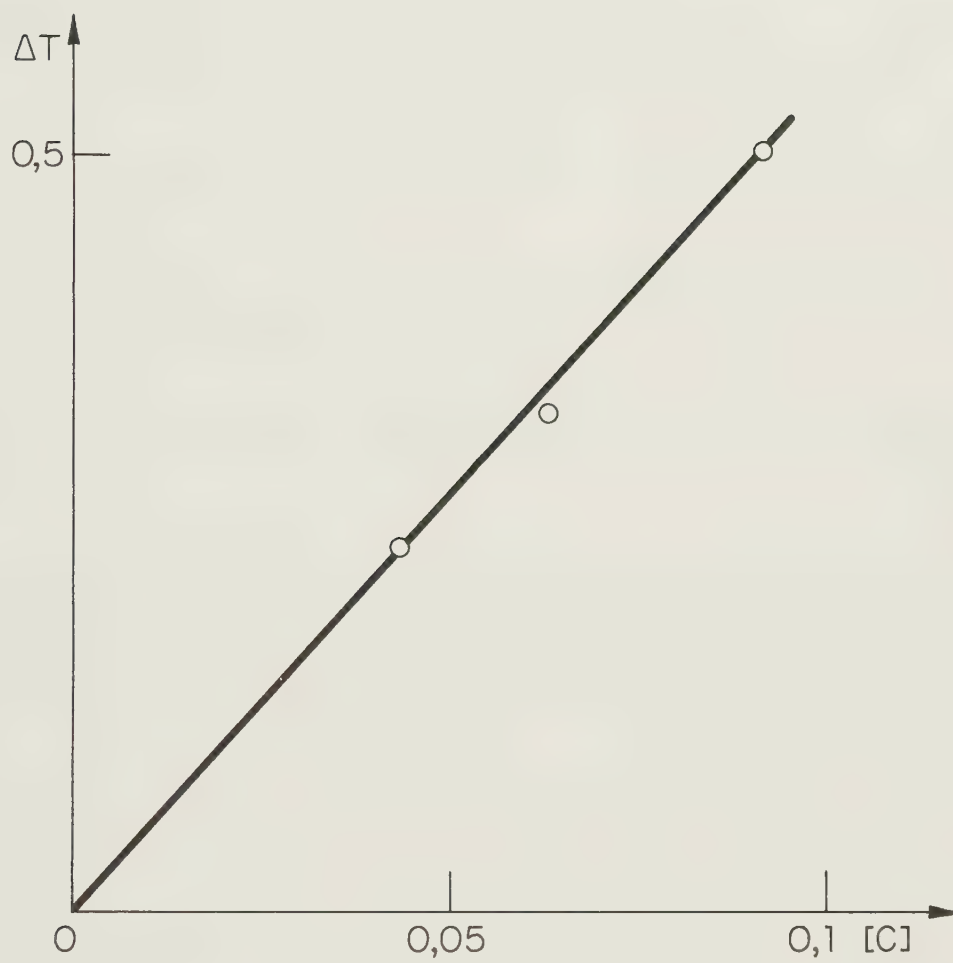


Fig.17. COURBE D'ETALONNAGE DU CRYOMETRE .

Les masses moléculaires ont été déterminées à partir de quantités connues de poudres qui sont ensuite mises en solution benzénique.

Les degrés d'association ont été déterminés à partir de solutions dont la concentration en métaux et OR a été déterminée avant emploi.

On injecte dans l'appareil 15 cm³ d'une solution benzénique ou cyclohexanique. On règle la vitesse d'agitation puis l'appareil est plongé dans le bain réfrigérant. On relève les températures en fonction du temps à l'aide d'un thermomètre permettant d'apprécier le 5/1 000 de degré.

On peut ensuite recommencer avec diverses dilutions jusqu'à concurrence d'un volume total de 30 cm³.

Les figures 17 a, 17 b, et 17 c sont des exemples de droites $\Delta T = f(c)$ à partir desquelles on a pu déterminer leurs pentes p et, de là, la valeur du rapport k/p , donc du degré d'association.

Dans le cas de mesures en présence d'un coordinat, on mélange les solutions de catalyseur et de coordinat dans des rapports de concentration choisis.

La figure 17 d illustre les variations de p en fonction de la valeur α des rapports de concentration du catalyseur monomère chimique n -butylique et du THF, tous deux en solution dans le cyclohexane. L'explication de cette variation est donnée dans le chapitre "Eléments de mécanisme". On voit nettement l'influence du THF sur le degré d'association du catalyseur.

5.35. Spectroscopie

R.M.N. :

L'appareil utilisé est un Varian A 60.

Les tubes R.M.N. ont été modifiés de façon à pouvoir les purger et à travailler sous argon.

On les purge en les chauffant sous vide vers 150°, pendant 24 h. Le remplissage des tubes s'effectue à travers un bouchon "auto scellant".

Ils sont ensuite fermés hermétiquement par soudure (fig. 15).

5.4. - POLYMERISATION

5.41. Polymérisation en tube

Tubes scellés :

On a utilisé le système de montage indiqué à la figure 15, montage qui permet de purger ces tubes avant emploi par chauffage sous vide dans un four à 350° C, pendant 6 h. On laisse ensuite refroidir ceux-ci sous atmosphère d'argon.

On a utilisé des tubes de contenance pratique de 20, 80 et 200 cm³.

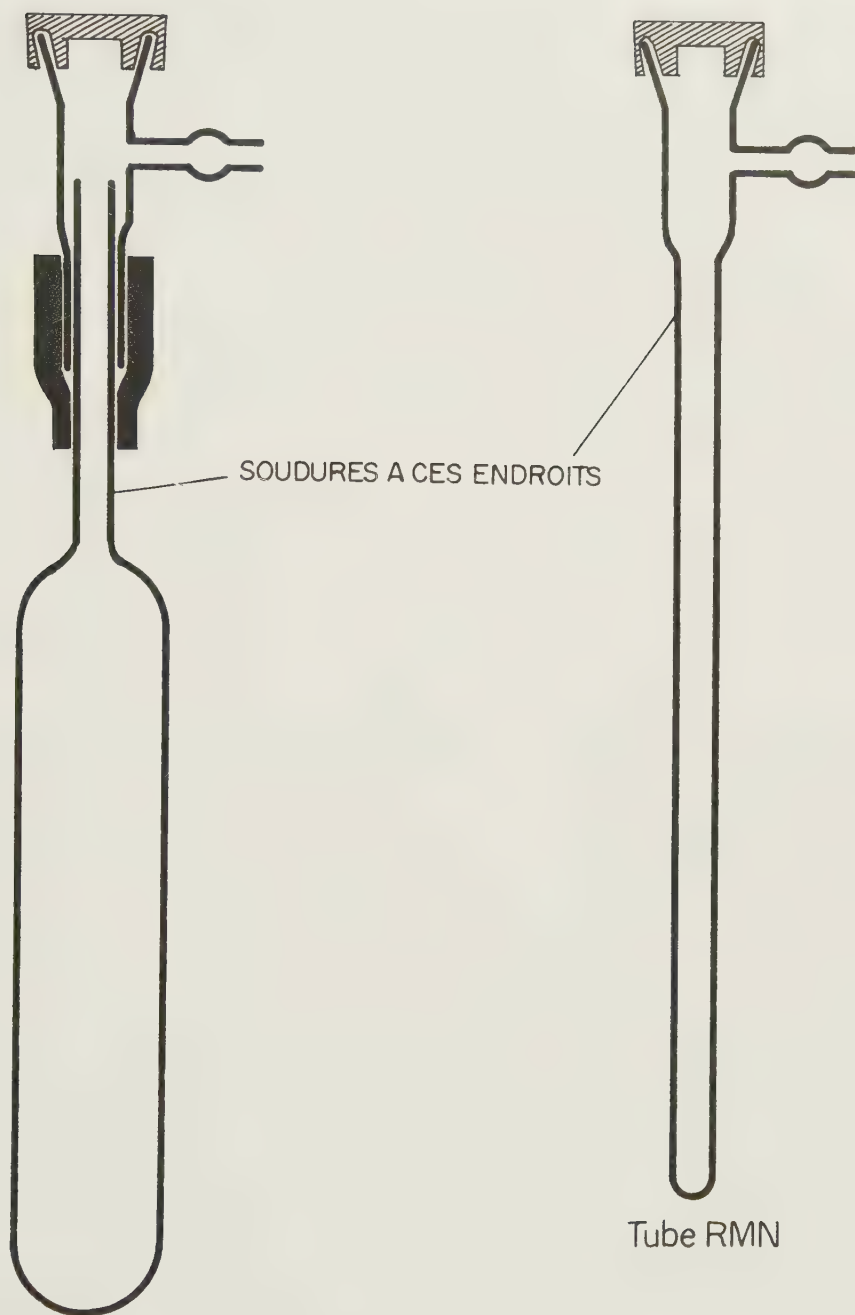
Tubes capsulés :

On a également employé des tubes pyrex de 40 cm³ de contenance (Ace Glass Co, U.S.A.) à parois épaisses pouvant supporter des pressions de 7 à 10 bars/cm². Ces tubes sont munis de gorges pour capsulage type bouteilles de soda. L'étanchéité est assurée par une capsule de caoutchouc-néoprène du type bouchon "auto scellant". Les capsules métalliques sont percées en deux endroits pour ménager une ouverture directe sur le bouchon permettant le passage d'aiguilles ou de tubes capillaires. Enfin, pour assurer une plus grande longévité au bouchon néoprène, on protège la face en contact direct avec le contenu du tube par du téflon en feuille mince.

Ces tubes sont purgés de la façon suivante : ils sont laissés en étuve à 100° pendant 24 h. Puis, à chaud, on y injecte quelques centimètres cubes de pentane purifié. On capsule sous pression de pentane et on laisse refroidir sous pression d'argon.

Remplissage des tubes :

La technique est semblable quelque soit le type de tube de polymérisation. On introduit, à l'aide de seringues "Multifit", l'époxypropane et une partie du solvant choisi. Le tube et son contenu sont mis à refroidir dans un mélange de carboglace pilée et d'alcool à la température de - 80° C. Lorsque ce mélange est suffisamment refroidi, on ajoute alors le catalyseur en solution et le reste du solvant. On laisse toujours en refroidissement, puis on scelle le tube sous argon, dans le cas d'un tube à sceller. Les tubes sont placés dans un panier métallique animé d'un mouvement rotatif au sein d'un bain thermostatisé à la température choisie.



Tube de polymérisation
Fig. 15. MONTAGE DES TUBES RMN ET POLYMERISATION

Fig. 17a. CATALYSEUR MONOMERE CHIMIQUE
n BUTYLIQUE - DETERMINATION DU
DEGRE D'ASSOCIATION DANS LE
BENZENE

$\rho = 1,3$

$\bar{n} \approx 4$

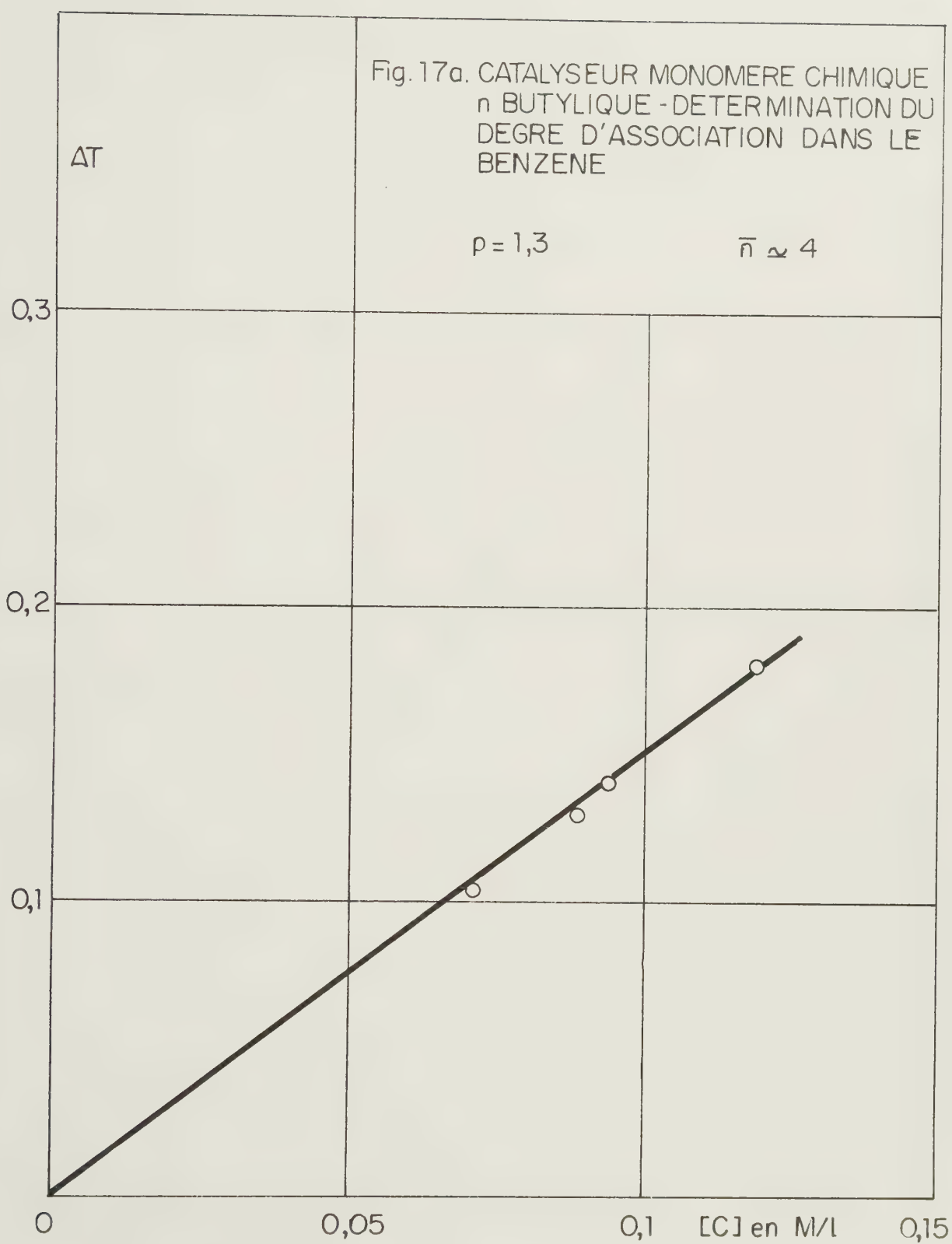


Fig. 17 B. CATALYSEUR MONOMERE CHIMIQUE
n BUTYLIQUE - DETERMINATION
DU DEGRE D'ASSOCIATION DANS
LE CYCLOHEXANE

$p = 5,8$

$\bar{n} \simeq 4$

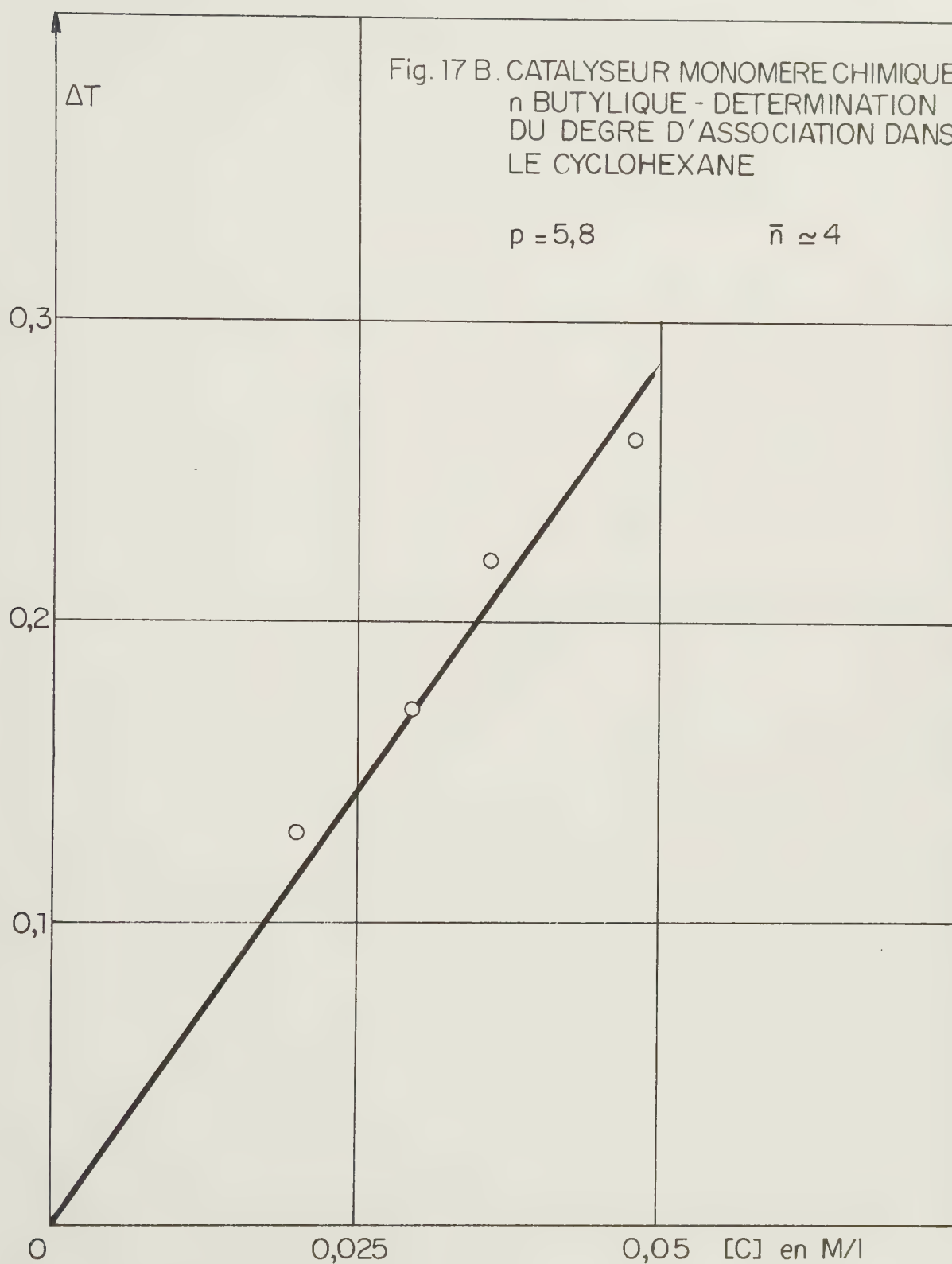


Fig. 17c. CATALYSEUR DIMERE CHIMIQUE
n BUTYLIQUE. DETERMINATION
DU DEGRE D'ASSOCIATION DANS
LE BENZENE

ΔT

$p = 2,5$

$\bar{n} \approx 2$

0,30

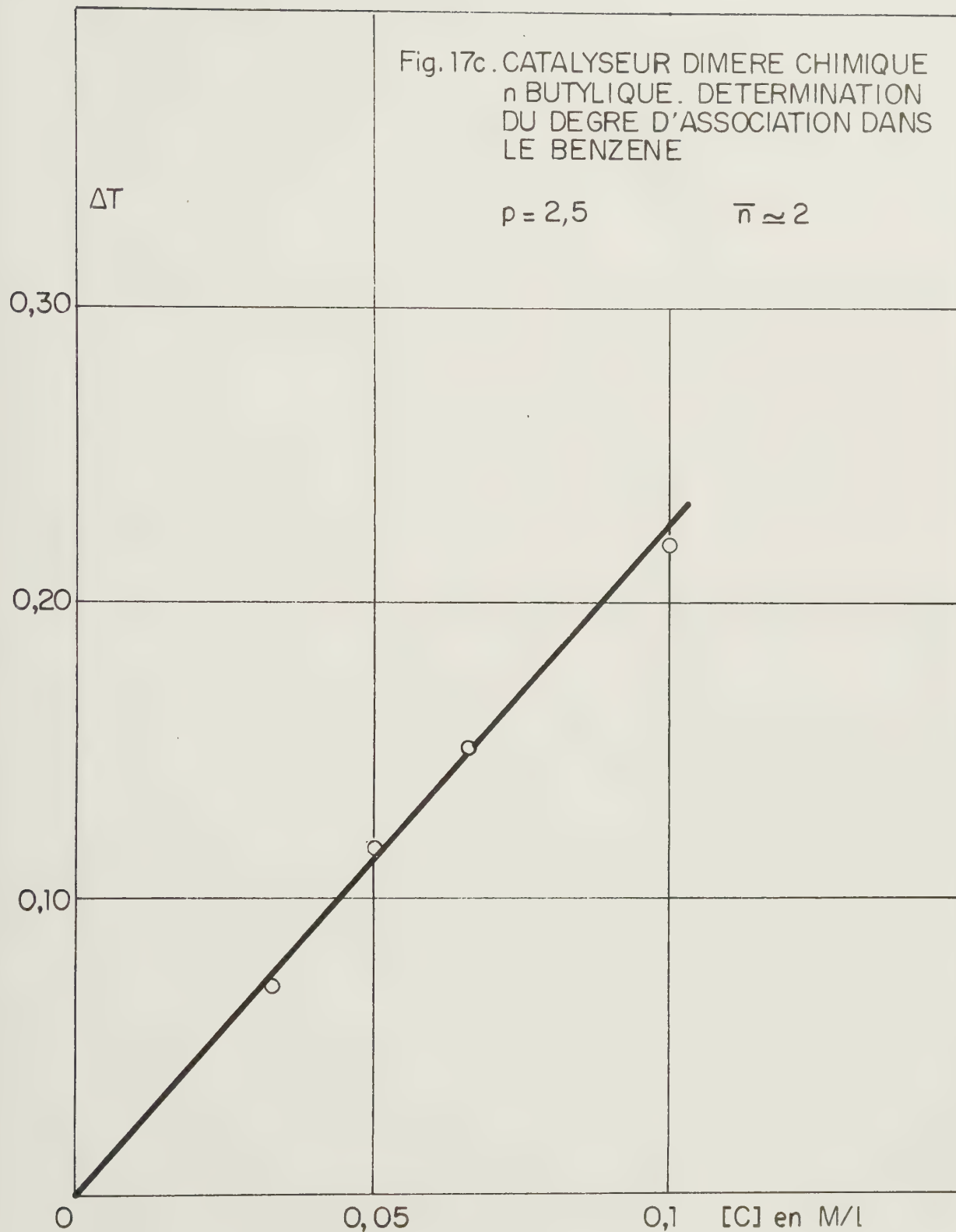
0,20

0,10

0

0,05

0,1 [C] en M/l



ΔT

Fig.17 D.

CRYOMETRIE DANS LE CYCLOHEXANE
D'UN MELANGE DE CATALYSEUR
MONOMERE CHIMIQUE n BUTYLIQUE
ET DE THF DANS UN RAPPORT DE
CONCENTRATION α

$\alpha = 1$ $p = 25$
 $\alpha = 2$ $p = 37,5$
 $\alpha = 3$ $p = 80$

$\alpha = 4$

$\alpha = 2$

$\alpha = 1$

0

0,01

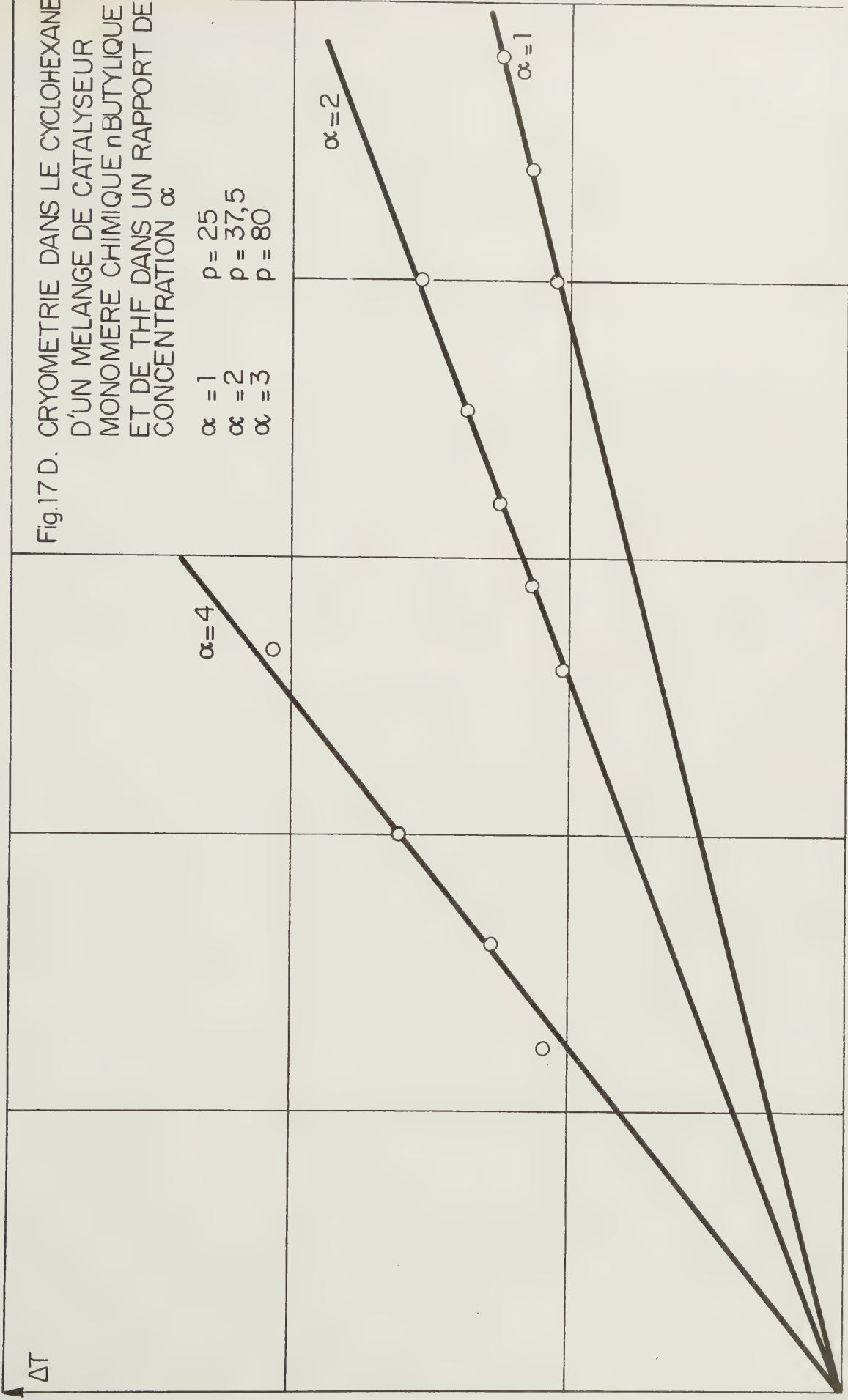
0,02

0,03

0,04

C M/l

0,05



Test standard de polymérisation :

Outre les analyses complètes auxquelles tout nouveau lot de catalyseur était soumis, nous avons défini des conditions standardisées de test de polymérisation nous permettant d'avoir des espèces catalytiques de qualité suivie.

Ces conditions sont les suivantes :

Pour 20 cm³ de volume total :

- T = 50° C
- 1 mA (métal total) de catalyseur en solution dans l'heptane
- 20 mM d'époxypropane (soit 1,4 cm³)
- Le complément à 20 cm³ avec de l'heptane.

On a ainsi trouvé des valeurs de t₅₀ caractéristiques selon la nature du catalyseur :

n-butylique monomère chimique	t ₅₀ = 25 ± 5 mn
sec. butylique monomère chimique	t ₅₀ = 120 ± 10 mn
iso propylique monomère chimique	t ₅₀ = 130 ± 10 mn
n-butylique dimère chimique	t ₅₀ = 45 ± 5 mn.

Arrêt de la polymérisation :

Il y a deux façons différentes de procéder :

1) Par injection d'une solution toluénique d'aniline à 1 M/l à raison de 1 ml/mA de métal total, dans le cas de tubes capsulés

2) En abaissant brusquement la température par immersion d'un tube scellé dans un mélange carboglace-alcool. On a alors arrêt temporaire de la polymérisation tant que la température reste basse. Il est nécessaire, une fois le tube ouvert, d'y injecter la solution d'aniline pour arrêter définitivement la polymérisation.

5.42. Purification des polymères

Il est indispensable pour obtenir des polymères de bonne qualité et possédant des propriétés mécaniques intéressantes, de les débarrasser de toute trace de polymère résiduel. C'est ce qu'on appelle le décendrage.

Le polymère sorti des tubes de polymérisation est mis dans des bouteilles en verre contenant environ 150 cm³ de toluène et quelques milligrammes de phénothiazine jouant le rôle d'antioxydant. Par agitation prolongée on obtient dissolution du polymère.

Les solutions sont alors traitées dans des ampoules à décanter, deux fois par de l'acide chlorhydrique 4 N, une fois par de l'eau distillée, une fois par une solution aqueuse saturée de bicarbonate de potassium et enfin deux fois par de l'eau distillée. On doit éliminer soigneusement toute trace d'eau car les solutions toluéniques sont mises à évaporer lentement sous hotte dans des cristallisoirs tarés. On obtient de la sorte un film de polymère.

5.43. Séparation des polymères

5.431. Méthode de séparation des oligomères

Les films de polyépoxypropane, précédemment obtenus, sont dissouts dans l'heptane à 80° en présence de quelques milligrammes de phénouthiazine, afin d'éviter toute dégradation. Cette dissolution se fait en bouteilles capsulées par agitation dans un bain thermostaté. La dissolution est totale au bout d'environ 4 h. On transvase ces solutions dans des béchers. On laisse descendre la température vers 40°C. On ajoute alors lentement, et goutte à goutte, de l'alcool méthylique (environ 5 cm³). Il se forme un précipité qui se rassemble et décante. On transvase à nouveau la solution heptanique et on ajoute de l'alcool méthylique. Il se forme une couche huileuse qui décante et qui, une fois isolée et concentrée par évaporation laisse une fraction de polymère que nous avons appelé "masses moyennes", sa $\overline{M}_n$ étant voisine de 30 000.

La solution heptanique est évaporée en cristallisoirs tarés et laisse la partie oligomérique du polymère.

5.432. Séparation polymère amorphe-polymère tactique

Le polymère est, au préalable, débarassé de ses oligomères, il est ensuite dissout, de façon analogue au & précédent, dans de l'acétone à la température de 80°C. Les solutions chaudes sont filtrées dans des pots inox de centrifugeuse, puis conservées quelques heures à - 30°C. On centrifuge ensuite dans un appareil Sorval à - 20°C à 8 000 tr/mn pendant 1 h. On décante la phase acétonique qui contient le polymère amorphe. La phase solide subit à nouveau le traitement à l'acétone ; elle est finalement dissoute dans l'acétone alors que la solution acétonique est jointe à la première. Les solutions acétoniques et toluéniques sont évaporées sous hotte en cristallisoirs tarés.

5.44. Méthodes analytiques

5. 441. Détermination des viscosités intrinsèques

On emploie, à cet effet, un viscosimètre du type Ubbelohde. Les mesures sont faites sur des solutions toluéniques à la température de 30°C - 0,01.

5.442. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Les mesures sont faites à l'aide d'un microanalyseur CNRS (Licence Mazières).

Trois thermocouples creux servent de récipients pour le polymère et la référence (alumine α).

Le microanalyseur est couplé avec un enregistreur Sefram du type XY.

Sur la piste X on enregistre la température T et sur la piste Y la différence de température ΔT entre le polymère et la référence. La fusion du polymère se traduit par l'apparition d'un endotherme. La quantité faible de polymère employé (≈ 50 mg) donne des ΔT très petits amplifiés par un appareil Amplispot.

5.443. Osmométrie

On emploie à cet effet un osmomètre de marque Hewlett Packard. Il détermine directement la valeur de la pression osmotique s'exerçant sur une membrane de cellulose.

On détermine P_0 , pression osmotique exercée par le solvant pur, puis différentes pressions osmotiques P_X d'une solution de polymère à concentrations différentes. On calcule ainsi différents $\Delta P = P_0 - P_X$. On trace la droite $\Delta P = f(c)$.

L'extrapolation à concentration nulle donne une valeur de ΔP permettant de calculer la masse moyenne en nombre $\overline{M}_n$, d'après la relation.

$$\frac{P}{C} = \frac{RT}{\overline{M}_n}. \text{ Cette méthode est valable pour } \overline{M}_n \gg 30\,000.$$

5.444. Tonométrie

On utilise un tonomètre VPO 502 Hewlett Packard qui détermine ΔT différence de température entre une goutte de soluté et une goutte de solvant.

La relation $\frac{\Delta T}{C} = \frac{K}{\overline{M}_n}$, où C est la concentration de la solution,

K la chaleur latente de vaporisation du solvant, $\overline{M}_n$ la masse moyenne en nombre du polymère, permet, par la connaissance des autres facteurs de calculer $\overline{M}_n$. Le solvant choisi est le benzène.

On peut, grâce à cette méthode simple et très sensible, déterminer des masses moyennes en nombres comprises entre 500 et 20 000.

On a ainsi deux méthodes pratiquement complémentaires dans la détermination des masses moyennes en nombre bien que le trou entre 20 000 et 30 000 nous ait posé quelques problèmes lorsque nous nous sommes trouvés en présence de "masses moyennes".

5.445. Diffusion de la lumière

Cette méthode permet la détermination de masses moyennes en poids ($\overline{M_p}$) grâce à l'emploi d'un photogonio diffusomètre de Wippler et Scheibling. Les mesures de diffusion sont réalisées avec la raie verte du mercure ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$).

Nous citons cette méthode pour information. En effet ces mesures nécessitent d'avoir des solutions exemptes de toute particule solide risquant de provoquer des diffusions parasites de la lumière. Cela n'a pu toujours être réalisé et cette méthode n'a pas donné les résultats attendus.

5.446. Diffraction des rayons X

L'appareil est de marque Philips type PW 1 010 à anticathodes de cuivre et filtre de nickel. Les spectres de diffraction sont enregistrés à la vitesse de $2^\circ/\text{mn}$.

5.447. Répartition des masses moléculaires

Cette méthode de travail permet d'obtenir des diagrammes de répartition des masses moléculaires. Ils ont été obtenus à l'aide d'un chromatographe à perméation de gel (G.P.C.) de marque Waters Associate. On y injecte des solutions de polymère dans le tétrahydrofurane à des concentrations de 0,25 % en poids. En prenant comme exemple la courbe de la figure 1, on peut dresser le tableau I si l'on sait que :

- V_e : numéro de la fraction éluée
- h_i : distance entre la courbe expérimentale et la ligne de base pour l'abscisse i considérée
- $\overline{M_n}$: masse moléculaire moyenne en nombre
- $\overline{M_p}$: masse moléculaire moyenne en poids
- $\overline{A_n}$: taille en $\text{\AA}$ moyenne en nombre
- $\overline{A_p}$: taille en $\text{\AA}$ moyenne en poids
- Q_0 : masse moléculaire par $\text{\AA}$ de longueur
- M_i : masse moléculaire dans l'intervalle i considéré
- N_i : nombre de molécules dans l'intervalle i considéré
- A_i : longueur de chaîne dans l'intervalle i considéré.

On peut en tirer les relations suivantes :

$$h_i \sim M_i N_i$$

$$M_i = A_i Q$$

$$\overline{M}_n = \overline{A}_n Q$$

$$\overline{M}_p = \overline{A}_p Q$$

Ainsi pour notre polyépoxypropane :

$$Q = 19$$

$$\overline{A}_p = \frac{\sum h_i A_i}{\sum h_i} = \frac{61,5 \cdot 10^{12}}{91,5 \cdot 10^7} = 73\,800$$

$$\overline{A}_n = \frac{\sum h_i}{\sum h_i / A_i} = \frac{91,5 \cdot 10^7}{11,7 \cdot 10^4} = 7\,820$$

Le rapport $\frac{\overline{A}_p}{\overline{A}_n}$ donne la valeur de la polydispersité, soit ici $\frac{73\,800}{7\,820} = 9$.

On en déduit également :

$$\overline{M}_p = \overline{A}_p Q = 1\,400\,000$$

$$\overline{M}_n = \overline{A}_n Q = 148\,000$$

On peut, de la même façon déterminer $\overline{A}_p$, $\overline{A}_n$ et $\frac{\overline{A}_p}{\overline{A}_n}$ pour les hautes masses pour lesquelles $27 \leq Ve \leq 20$.

On trouve pour $\overline{A}_p = 79\,000$, $\overline{A}_n = 21\,500$, soit une polydispersité de 3,5.

Pour les "masses moyennes" pour lesquelles $27 \leq Ve \leq 30$:

$$\overline{M}_p = 90\,000$$

$$\overline{M}_n = 69\,000$$

Tableau I

Ve	h_i mm	A_i Å	$\frac{h_i}{A_i}$ $\frac{\text{Å}}{\text{Å}}$	$\frac{h_i}{A_i}$
20	1,4	$4,6 \cdot 10^5$	$6,44 \cdot 10^{12}$	$0,304 \cdot 10^2$
21	6,3	$2 \cdot 10^5$	$12,6 \cdot 10^{12}$	$3,15 \cdot 10^2$
22	13,5	$1,3 \cdot 10^5$	$17,55 \cdot 10^{12}$	$10,4 \cdot 10^2$
23	18,5	$7,6 \cdot 10^4$	$14,06 \cdot 10^{12}$	$2,43 \cdot 10^3$
24	17	$4,1 \cdot 10^4$	$6,97 \cdot 10^{12}$	$4,15 \cdot 10^3$
25	11,5	$2,3 \cdot 10^4$	$2,645 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^3$
26	6,5	$1,25 \cdot 10^4$	$0,812 \cdot 10^{12}$	$5,2 \cdot 10^3$
27	4	$6,75 \cdot 10^3$	$0,27 \cdot 10^{12}$	$0,592 \cdot 10^4$
28	2,5	$3,80 \cdot 10^3$	$0,095 \cdot 10^{12}$	$0,658 \cdot 10^4$
29	1,5	$2,10 \cdot 10^3$	$0,031 \cdot 10^{12}$	$0,715 \cdot 10^4$
30	0,5	$1,5 \cdot 10^3$	$0,0075 \cdot 10^{12}$	$0,333 \cdot 10^4$
31		$6,25 \cdot 10^2$		
32		$3,5 \cdot 10^2$		
33		$1,95 \cdot 10^2$		
34	8	$1,05 \cdot 10^2$	$0,0084 \cdot 10^{12}$	$0,76 \cdot 10^5$
35				
Totaux	91,5		$61,5 \cdot 10^{12}$	$11,7 \cdot 10^4$

5.45. Dilatométrie

Le principe est de suivre les variations du volume réactionnel en fonction du temps. Nous avons montré (§ 3.31.) que ces variations sont proportionnelles à la conversion. Nous n'avons pas repris le système utilisé couramment qui consiste à suivre les variations du niveau du liquide réactionnel contenu dans un tube surmonté d'un capillaire. En effet, la viscosité augmente régulièrement en cours de polymérisation et peut gêner le déplacement du niveau dans le tube capillaire.

Nous avons conçu et fait fabriquer par divers ateliers de l'I.F.P. un appareil qui enregistre en continu les variations du niveau. Il nous a évité,

de cette façon, de suivre visuellement ce niveau nous obligeant à un travail, de relevés à intervalles réguliers, fastidieux. Ces courbes nous ont permis de voir certains phénomènes (voir chapitre Cinétique) relativement brefs qui ne nous seraient peut être pas apparu autrement. Enfin, n'étant pas soumis à des contraintes de temps, nous avons pu enregistrer des cinétiques très rapides comme des cinétiques très longues.

Cet appareillage sera appelé "Suiveur de niveau" dans la suite de l'exposé.

5.451. Description du suiveur de niveau (fig. 19)

Il comporte principalement un ensemble source lumineuse-cellule photoélectrique qui se déplace verticalement guidé par deux colonnes et mû par une tige filetée mise en rotation par un moteur électrique à vitesse de rotation constante. Le déplacement maximal de l'ensemble source lumineuse cellule photoélectrique est de 1 cm/mn.

Un tube de verre capillaire, de diamètre intérieur constant, est fixé verticalement, de telle sorte qu'il soit placé entre la source lumineuse et la cellule photoélectrique, quelque soit la position de l'ensemble.

Tant que ce tube est vide, la cellule photoélectrique est impressionnée par la source lumineuse. Si un liquide opaque se déplace dans le capillaire, il peut, s'il se trouve sur le passage du rayon lumineux, couper celui-ci ; la cellule n'est alors plus impressionnée. Un système de relais électriques arrête ou met en marche, dans un sens ou l'autre, le moteur électrique qui entraîne la cellule et la source lumineuse et permet à l'ensemble de suivre le niveau du liquide. Ce déplacement est alors transmis à un enregistreur "Graphispot" qui trace, en continu, les variations de hauteur de liquide en fonction du temps.

On peut donc, en tout point des courbes obtenues, déterminer la conversion et le temps correspondants.

Le choix de la substance opaque s'est fixé sur le mercure. En particulier il s'écoule facilement le long des parois du tube capillaire sans laisser de traces qui pourraient perturber le fonctionnement de l'appareil.

Le mercure étant en contact direct avec le milieu réactionnel, nous nous sommes assurés qu'il était inerte vis-à-vis de nos catalyseurs.

Deux séries de polymérisation ont été menées parallèlement, l'une sans mercure, l'autre avec mercure. Les conversions obtenues à temps égal sont rassemblées dans le tableau ci-après.

Tableau II

Solvant : heptane T = 50° C

C cata en mA/l	50	50	25	25	12,5
C % avec mercure	83	62	86	32	63
C % sans mercure	80	66	84	33,5	60

Le choix du mercure est donc excellent puisqu'il ne semble pas avoir d'action sur les catalyseurs.

On emploie, en dilatométrie, du mercure Merck bi-distillé (PPA). Après la réaction, le mercure qui n'a pas été en contact avec les solutions, est récupéré, filtré plusieurs fois sur laine de verre et réemployé dans une mesure cinétique ultérieure.

5.452. L'enceinte de polymérisation (fig. 20) ou dilatomètre

Elle se compose d'une cuve cylindrique de 40 cm³ de volume utile, non compris le barreau aimanté enrobé de téflon. C'est dans cette cuve que seront transvasés les réactifs et le solvant. Le bas de cette cuve est relié par un morceau de tube capillaire à un ensemble porte bouchon du type auto scellant-robinet à pression permettant le remplissage de la cuve cylindrique par les réactifs et le solvant ; enfin deux tubulures verticales, l'une pouvant être reliée par l'intermédiaire d'un rodage au tube capillaire fixé sur le "suiveur de niveau", l'autre à un réservoir à mercure par un tube en PVC.

La transparence de l'ensemble permet de remédier à la formation accidentelle de bulles gazeuses dans l'appareil.

Enfin, pour éviter le bris de l'appareil en cours de manipulation ou de réaction, celui-ci est fixé sur une plaque rigide.

Les appareils ont été réalisés dans les ateliers de verrerie de l'I.F.P.

En fin de réaction, pour sortir le polymère formé et nettoyer l'appareil, on sépare, en coupant, la cuve cylindrique du reste de l'appareil. Après nettoyage, les deux parties sont soudées, permettant un nouvel usage du dilatomètre.

5.453. Remplissage du dilatomètre

Sa conception permet de le purger à la flamme.

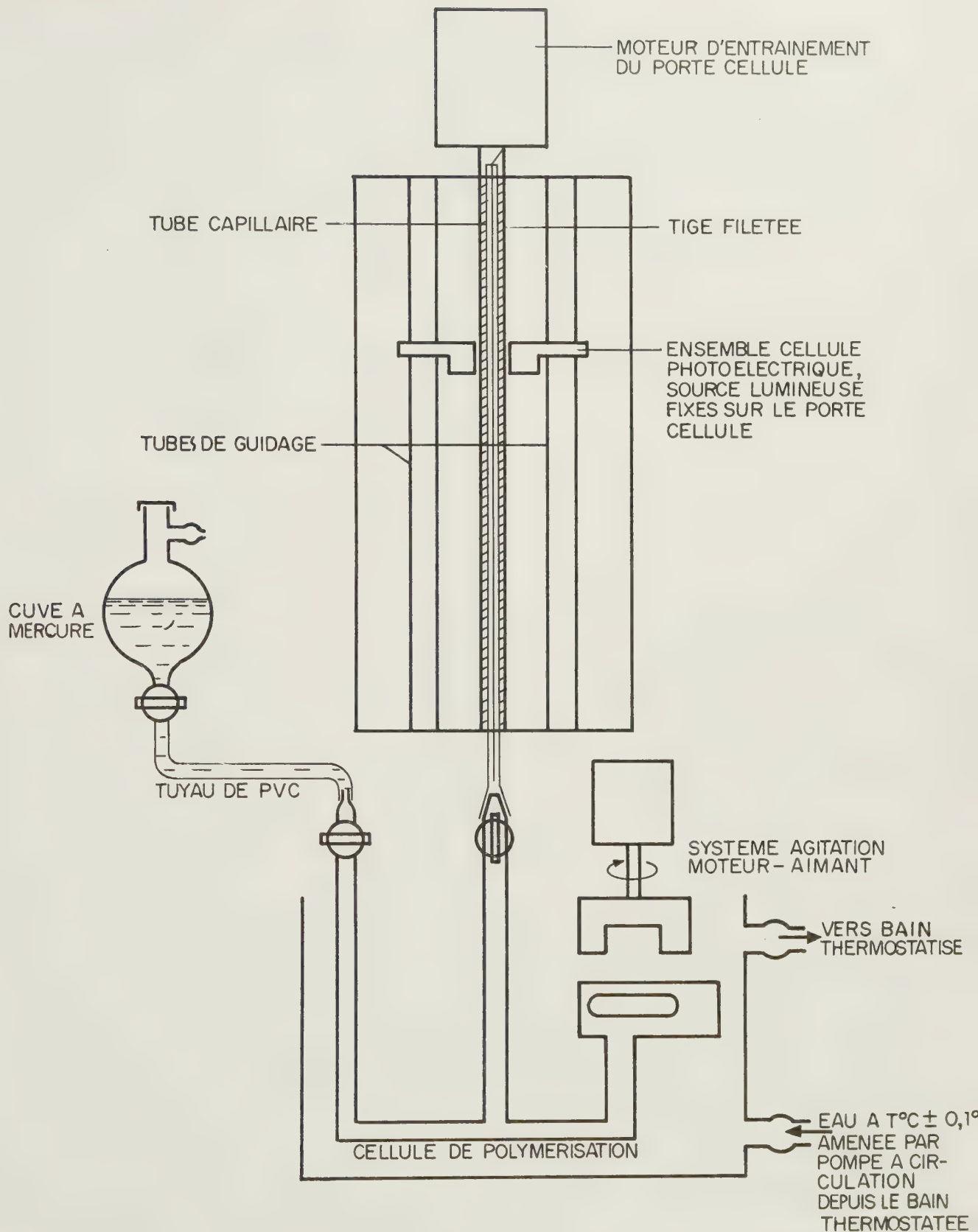


Fig.19.

SCHEMA D'UN MONTAGE POUR MESURE CINÉTIQUE

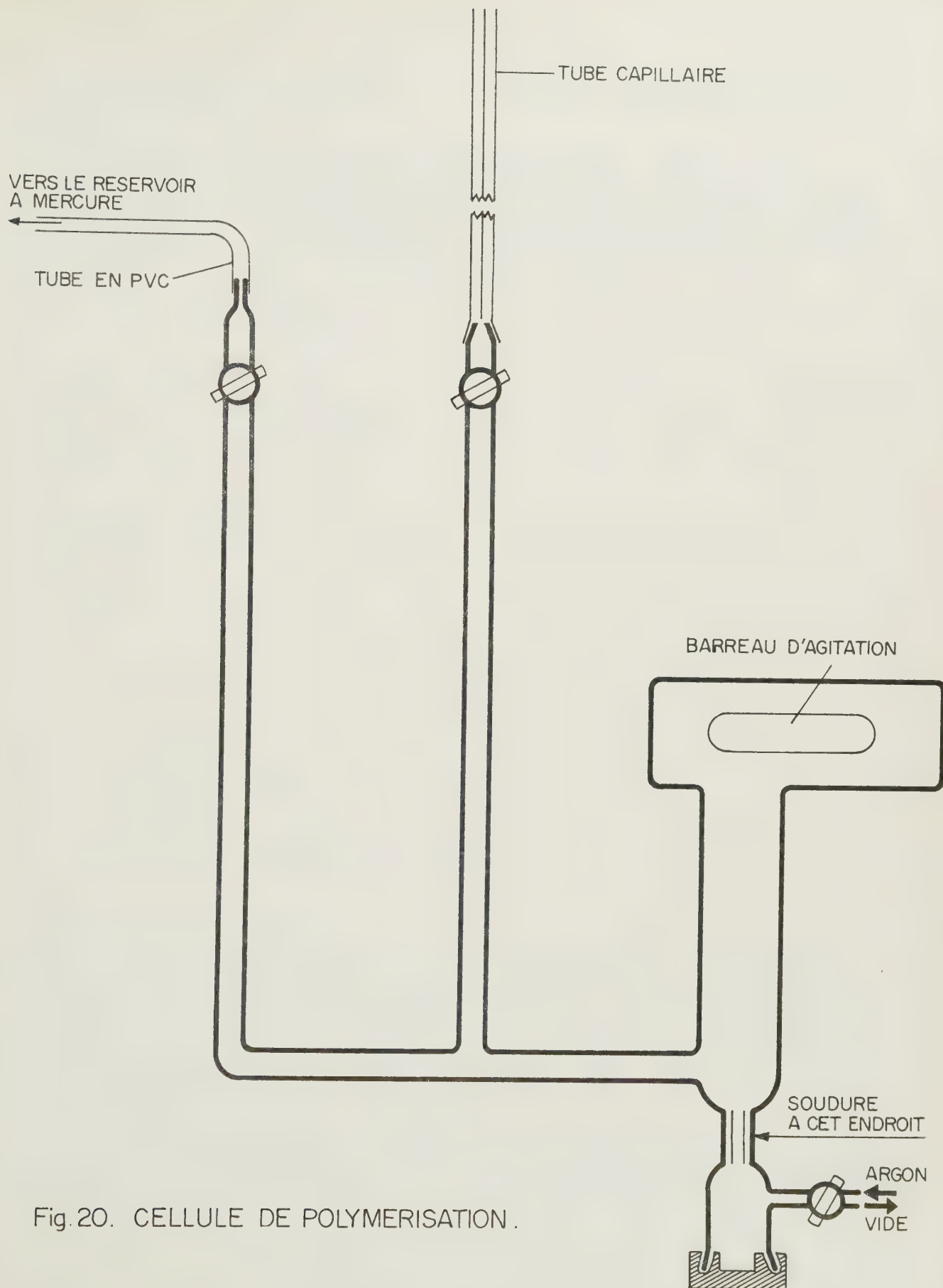


Fig. 20. CELLULE DE POLYMERISATION .

La technique de remplissage est similaire à celle employée pour les tubes de polymérisation (§ 5.41.).

Une fois le remplissage terminé et après avoir refroidi à -80°C , on chasse rapidement l'argon par dépression. On refroidit alors la cuve dans l'azote liquide et fait le vide plusieurs minutes avant de souder à hauteur du tube capillaire. Il est en effet très important, pour éviter la formation de bulles gazeuses, que l'argon soit absent de l'appareil.

5.454. Mise en route

Au préalable le vide est fait dans la cuve à mercure. Puis on établit la liaison entre celle-ci et la tubulure prévue sur le dilatomètre. On admet alors le mercure jusqu'à remplir complètement l'appareil. On ferme la liaison et fixe l'appareil au tube capillaire. On ouvre alors le robinet isolant l'appareil du tube capillaire.

Après avoir mis en route le suiveur de niveau, l'enregistreur et l'agitation, on immerge totalement le dilatomètre dans un bain thermostaté à $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

Le montage complet est représenté schématiquement sur la figure 19.

5.455. Caractéristiques techniques du "suiveur de niveau"

- Vitesse maximale de déplacement de la cellule photoélectrique : 1 cm/mn
- Hauteur maximale de déplacement : 25 cm
- Sensibilité de la cellule photoélectrique : déplacement minimal du niveau de mercure de $1/10\text{ mm}$
- Capacité pratique de la cuve de polymérisation : 40 cm^3 .

Choix du capillaire :

Le choix a été fait en fonction des caractéristiques techniques énoncées ci-dessus et de la valeur de la contraction de volume. On met dans le dilatomètre dans les conditions standards : pour un volume total de 40 cm^3 : $2,8\text{ cm}^3$ de PO, soit 1 M/l à 20°C . Sachant que $d_{\text{PO}}^{20} = 0,860$, $d_{\text{PO}}^{50} = 0,782$ à 50°C , le volume de PO est de $3,08\text{ cm}^3$.

A conversion complète, le poids de polyépoxypropane obtenu est de $2,40\text{ g}$. En admettant une densité de 1 pour le polyépoxypropane, il occupe un volume de $2,40\text{ cm}^3$.

La variation de volume est donc :

$$3,08 - 2,40 = 0,68 \text{ cm}^3$$

En choisissant un tube capillaire de diamètre intérieur calibré de 2,2 mm, celui-ci a pour section :

$$(1,1)^2 \times 3,14 = 3,8 \text{ mm}^2$$

La hauteur maximale théorique de déplacement dans le tube capillaire sera donc :

$$\Delta H_{\text{max}} = \frac{680}{3,8} = 179 \text{ mm}$$

L'étalonnage du suiveur de niveau s'est fait en comparant deux courbes obtenues, l'une par lecture du niveau à l'aide d'un cathétomètre, l'autre par enregistrement en continu de la courbe.

On trouvera un tableau de marche comparatif entre les deux méthodes (tableau III).

La déviation maximale est bien conforme à celle calculée.

Dans le cas de concentrations en monomère différentes de 1 M/l, deux possibilités étaient offertes :

- 1) Soit faire varier le diamètre du tube capillaire, la gamme proposée étant 1,6, 1,8, 2, 2,2, et 2,4 mm
- 2) Soit, si le déplacement maximal était malgré tout trop faible, changer la sensibilité de l'enregistreur.

Cette souplesse d'utilisation a permis l'enregistrement de courbes cinétiques avec des concentrations en monomère variant de 0,25 à 1,5 M/l.

Tableau III

Monomère : 1 M/l

[C] cata = 3 mA/l T = 50° C Solvant : heptane

t _{mn}	Cathétomètre		Dilatomètre	
	Δh_{cm}	C %	Δh_{cm}	C %
16	0,205	1,15	0,300	1,60
31	0,450	2,5	0,55	3,00
66	1,325	7,35	1,30	7,20
96	2,20	12,20	2,30	12,70
126	3,00	16,65	3,10	17,20
151	3,595	19,9	3,80	21,1
191	4,77	26,5	4,90	27,5
216	5,41	30,0	5,50	30,5
236	5,825	32,35	6,10	33,9
276	6,38	35,45	6,90	38,5
291	6,65	36,9	7,15	41,9
321	7,47	41,5	8,00	44,40
351	8,15	45,3	8,60	47,7
381	8,52	47,6	8,90	49,40
411	8,97	50	9,20	51,10
441	9,50	52,75	9,90	55
∞	18,00	100	18,00	100

Tableau IV

Déviations calculées en centimètres

Concentration en monomère : 1 M/l

Solvant : heptane Catalyseur n-butylique monomère chimique

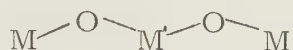
$[\text{Cata}] = 20 \text{ mA/l}$		$[\text{Cata}] = 40 \text{ mA/l}$	
t_{mn}	h_{cm}	t_{mn}	h_{cm}
11,5	0,6	5	0,6
21	1,2	11,6	1,2
29	2	16,6	2
38	3	20	3
46	4	25	4
50	5	27	5
65	7	34,5	7
85	9	43	9
107	11	52	11
136,5	13	66	13
175	15	82	15
270	17	120	17
∞	18	∞	17,9

CONCLUSION

La méthode de synthèse mise au point lors de ce travail a donc conduit à l'obtention d'espèces catalytiques de structures générales :



bien définie et vérifiée par les méthodes analytiques classiques et ne comportant donc aucune liaison métal-carbone. L'application aisée de cette méthode de synthèse confirme donc la stabilité du squelette :



La cryométrie permet de conclure à une association de formes tétramériques (ou dimériques) qui peut être modifiée par la présence d'époxypropane.

La présence de plusieurs structures en équilibre est probable et explique sans doute l'échec des essais d'obtention de produits cristallins. Les activités catalytiques sont excellentes et comparables, et même supérieures à celles obtenues avec des catalyseurs équivalents préparés par condensation.

Les réactions de polymérisations obéissent à une cinétique simple, dans laquelle la nature du groupe alcoyloxyde joue cependant un rôle d'une importance inattendue.

Les polymères obtenus présentent une bi-répartition oligomères-hautes masses. La présence d'une fraction, que nous avons appelée "masses moyennes" rend parfois difficile le fractionnement du polymère, ce qui peut, dans certains cas, mener à des valeurs trop élevées d'oligomères. La faible quantité de polymère cristallin obtenu ne nous a ni permis, ni incité à effectuer une étude de la stéréospécificité des catalyseurs.

L'ensemble des résultats obtenus est en accord avec un schéma de polymérisation par coordination.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PRUITT, JACKSON et BAGGET. - (Dow Chemical) Brevet US 2 706, 181, (12 avril 1955).
- (2) COLCLOUGH, GEE (G.) et Coll. - J. Polymer Sci., 34, 171, (1959).
- (3) BORKOVEK (A.B.). - Brevet US 2 844, 545, (22 juillet 1958).
- (4) OSGAN (M.) et PRICE (C.C.). - J. Polymer Sci., 34, 153, (1959).
- (5) BORKOVEK (A.B.). - J. Org. Chem., 23, 828, (1958).
- (6) OSGAN (M.). - J. Polymer Sci. PA1, vol. 6, 1 249 - 1 257, (1968).
- (7) FURUKAWA et Coll. - J. Chem. Soc., Ind. Chem. Sec., 62, 1 269, (1959).
- (8) FURUKAWA et Coll. - J. Chem. Soc., Ind. Chem., Sec., 63, 1 817, (1960).
- (9) FURUKAWA et Coll. - Makromol Chem., 32, 90, (1959).
- (10) FURUKAWA et Coll. - Makromol Chem., 40, 64, (1960).
- (11) BOOTH, HIGGINSON et POWELL. - Polymer(London), 5, 479, (1964).
- (12) VANDENBERG (E.J.). - Brit. Patent 898, 306, (6 juin 1962).
Japan Patent 15, 797, (20 octobre 1960).
- (13) VANDENBERG (E.J.). - J. Polymer Sci., 47, 486, (1960).
- (14) US Patent 3 158 581 (Hercules Powder Co.).
- (15) SILLY (J.P.). - Thèse, Paris, juin 1967.
- (16) Brevet français n° 1 478 334 (I.F.P.).

- (17) Brevet belge n° 680 456 (I.F.P.).
- (18) OSGAN (M.) et TEYSSIE (P.). - J. Polymer Sci. B 5 789 (1967).
- (19) MEERWEIN (H.) et BERSIN (T.). - Anna., 476, 113, (1929).
- (20) MEERWEIN (H.) et BERSIN (T.). - Anna., 455, 23, (1927).
- (21) MEERWEIN (H.) et BERSIN (T.). - J. Prakt. Chem., 147, 203, (1937).
- (22) BRADLEY (D.C.) et HOLLOWAY (H.). - Can. J. Chem., 39, (1961) 1 819 - 26.
- (23) BRADLEY (D.C.), GAZE (R.) et WARDLAW (W.). - J. Chem. Soc., 3 977, (1955).
- (24) BRADLEY (D.C.), GAZE (R.) et WARDLAW (W.). - J. Chem. Soc., 469, (1957).
- (25) BRADLEY (D.C.) et CARTER (D.G.). - Can. J. Chem., 39, (1961), L 434.
- (26) VOGEL. - (Textbook of Practical Org. Chem. 2e ed., 1951, p. 814).
- (27) MEHROTRA (R.C.). - "Alkoxydes and alkylalkoxydes of Metals and Metalloids". Inor. Chimica Acta Reviews 1967):
- (28) TUREVSKAYA (E.P.), TUROVA (N.), et NOVOSELOVA (A.I.). - (Izv. An. SSSR Ser. Khim, 1968, 8, (667 - 73).
- (29) KOHLER (N.), OSGAN (M.) et TEYSSIE (P.). - Polymer letter 6, 559 - 64 (1968).
- (30) ALLEN, BOOTH et JONES. - Polymer (London), (1964), 5, 547.
- (31) BRADLEY (D.C.). - Coord. Chem. Rev., 2, (1967), 299 - 318.
- (32) CESARI (M.), PEREGO (C.) et MARCONI (W.). - Die Makromoleculare Chemie, 94, (1966), 194 - 204.
- (33) MILLER (R.A.) et PRICE (C.C.). - J. Polymer Sci., 34, 161, (1959).

- (34) PRICE (C.C.). - Japan Patent Appl. Pub. 10 047 (1960), 27.
- (35) OSGAN (M.) et PRICE (C.C.). - J. Am. Chem. Soc., 78, 4 787; (1956).
- (36) KAMBARA (S.) et HATANO (M.). - J. Polymer Sci., 27, 584, (1958).
- (37) UNION CARBIDE US Pat. 3 274, 129, (septembre 1966).
- (38) VANDENBERG (E.J.), J. Polymer. Sci. A 1 7, 525 - 567 (1969).
- (39) KAGIYA (T.) et IZU (M.). - J. Res. Inst. Catalysis, Hokhaido Univ. 16, n° 1(155 - 168).(1968).
- (40) WELCHER. - "The analytical uses of EDTA". Van Nostrand, (1961).
- (41) CHARLOT. - "Les méthodes de la chimie analytique". Analyse quantitative minérale - Masson, (1961).
- (42) Analyst, 54, 2, (1929).
- (43) ALLEN, BOOTH et JONES. - Polymer (London), 5, 195, (1964).
- (44) VANDENBERG (E.J.), J. Am. Chem. Soc. 83, 3 538 (1961).
J. Polymer. Sci. B2, 1 085 (1964).
- (45) PRICE (C.C.) et SPECTROR(R) J. ~~Am.~~ Am. Chem. Soc. 88, 4 171 (1966).
- (46) SEARLES, TAMRES et LIPPINCOT, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 2 775.
- (47) GRIMLEY (J), HOLLIDAY (A.K.) J. Chem. Soc. 1954 (1212 - 15)
- (48) OSGAN (M.), TEYSSIE (P.), WAUQUIER (J.P.), J. Am. Chem. Soc. 1968 13 (4) (89 - 97).



Vu et Approuvé

PARIS, le . 27 . JUILLET . 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

